6

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Henri MOISSAN.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55

—

1891

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Henri MOISSAN.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Henri MOISSAN.

RECHERCHES SUR LE FLUOR.

Je suis parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres composés similaires, il semble que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes. J'estimais qu'il serait peut-être plus facile de préparer du chlore, en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin. Enfin, le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de M. Fremy, un corps doué d'affinités énergiques, on devait, pour pouvoir recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

Telles sont les considérations générales qui nous ont amené à reprendre, d'abord, d'une façon systématique, l'étude des combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes.

Je me suis adressé, au début, au fluorure de silicium, et j'ai été frappé, dès ces premières recherches, de la grande stabilité de ce composé. Sauf les métaux alcalins qui, au rouge sombre, le dédoublent avec facilité, peu de corps agissent sur le fluorure de silicium. Il est facile de se rendre compte

de cette propriété, si l'on remarque que sa formation est accompagnée d'un très grand dégagement de chaleur. M. Berthelot a démontré depuis longtemps que les corps composés sont d'autant plus stables qu'ils dégagent plus de chaleur au moment de leur production.

J'estimais donc, à tort ou à raison, avant même d'avoir isolé le fluor, que, si l'on parvenait jamais à préparer ce corps simple, il devait se combiner avec incandescence au silicium cristallisé; et chaque fois que, dans ces longues recherches, j'espérais avoir mis du fluor en liberté, je ne manquais pas d'essayer cette réaction; on verra plus loin qu'elle m'a parfaitement réussi.

Après ces premières expériences sur le fluorure de silicium, j'ai entrepris des recherches sur les composés du fluor et du phosphore. J'ai découvert et étudié le trifluorure et l'oxyfluorure de phosphore qui sont gazeux. J'ai essayé de décomposer ces fluorures dans différentes circonstances et en particulier par la mousse de platine au rouge; mais je n'ai obtenu dans ces conditions qu'un mélange de fluor noyé dans un excès de gaz fluorure de phosphore.

J'ai repris l'étude complète du pentafluorure de phosphore et j'ai étudié avec détails l'action de l'étincelle d'induction sur ce corps gazeux.

En même temps que se poursuivaient les études précédentes, je préparais le trifluorure d'arsenic qui avait été obtenu par Dumas dans un grand état de pureté; je déterminais ses constantes physiques ainsi que quelques propriétés nouvelles et j'étudiais, en particulier, l'action du courant électrique sur ce composé.

Encouragé par ces premiers travaux, j'ai porté aussitôt tous mes efforts sur ces essais d'électrolyse du fluorure d'arsenic. J'ai essayé tout d'abord de rendre ce liquide meilleur conducteur en l'additionnant soit d'acide fluorhydrique anhydre, soit d'un fluorure métallique. Parmi les nombreux essais tentés dans cette voie, j'avais remarqué que le fluorhydrate de fluorure de potassium était le composé qui semblait donner les meilleurs résultats.

J'ai dû à quatre reprises différentes interrompre ces recherches sur le fluorure d'arsenic, dont le maniement est plus dangereux que celui de l'acide fluorhydrique anhydre et dont les propriétés toxiques m'avaient mis dans l'impossibilité de continuer ces expériences. Je suis arrivé cependant à électrolyser ce composé en employant le courant produit par quatre-vingt-dix éléments Bunsen. Dans ces conditions, le courant passe d'une façon continue; l'arsenic se dépose à l'état pulvérulent au pôle négatif, et l'on

voit se former sur l'électrode positive des bulles gazeuses qui montent dans le liquide, mais sont absorbées presque aussitôt. Le fluor mis en liberté est repris de suite par le trifluorure d'arsenic $AsFl^3$ qui passe à l'état de pentafluorure $AsFl^5$. Cette expérience, poursuivie pendant longtemps, ne m'a pas donné le fluor; mais elle m'a fourni de précieux renseignements sur l'électrolyse des composés fluorés liquides et elle m'a conduit à la décomposition de l'acide fluorhydrique anhydre.

ISOLEMENT DU FLUOR.

Cette dernière expérience se fait dans un tube en U en platine dont les deux extrémités sont fermées par deux bouchons à vis. Chacun de ces bouchons est formé par un cylindre de spath fluor, bien serti dans un cylindre creux de platine, dont la partie extérieure porte le pas de vis. Chaque bouchon de fluorine laisse passer en son axe une tige carrée de platine iridié (à 10 pour 100 d'iridium), moins attaquable que le platine pur. Ces tiges, plongeant par leur extrémité inférieure dans le liquide, servaient d'électrodes. Enfin deux ajutages en platine soudés à chaque branche du tube, au-dessous des bouchons, par conséquent au-dessus du niveau du liquide, permettaient aux gaz dégagés par l'action du courant de s'échapper au dehors.

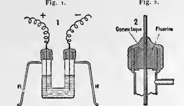
Les *fig.* 1 et 2 indiquent les détails du bouchon et la forme générale de l'appareil. Nous devons ajouter qu'à chaque expérience, après avoir vissé les bouchons, on les recouvrait d'une couche de gomme laque.

Pour obtenir l'acide fluorhydrique pur et anhydre, on commence par préparer le fluorhydrate de fluorure de potassium en prenant toutes les précautions indiquées par M. Fremy ([1]). Lorsqu'on a obtenu ce sel pur, on le dessèche au bain-marie à 100°, et la capsule qui le contient est placée ensuite dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de deux ou trois bâtons de potasse fondue au creuset d'argent. L'acide et la potasse sont remplacés tous les matins pendant quinze jours, et le vide est toujours maintenu dans les cloches à $0^m,02$ de mercure environ. Il faut avoir soin, pendant cette dessiccation, de pulvériser le sel chaque jour dans un mortier de fer, afin de renouveler les surfaces; lorsque le fluorhydrate ne con-

([1]) Fremy, *Recherches sur les fluorures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 5; 1856).

tient plus d'eau, il tombe en poussière et peut alors servir à préparer l'acide fluorhydrique. Il est à remarquer que le fluorhydrate de fluorure de potassium bien préparé est beaucoup moins déliquescent que le fluorure.

Fig. 1. Fig. 2.



Lorsque le fluorhydrate est bien sec, il est introduit rapidement dans un alambic en platine, que l'on a séché en le portant au rouge peu de temps

Fig. 3.

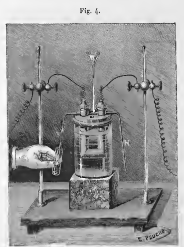


auparavant. On le maintient à une douce température pendant une heure ou une heure et demie, de façon que la décomposition commence très len-

tement; on perd cette première portion d'acide fluorhydrique formé, qui entraîne avec elle les petites traces d'eau pouvant rester dans le sel. On adapte alors le récipient de platine et l'on chauffe plus fortement, tout en conduisant la décomposition du fluorhydrate avec une certaine lenteur (*fig.* 3). On entoure ensuite le récipient d'un mélange de glace et de sel, et, à partir de ce moment, tout l'acide fluorhydrique est condensé et fournit un liquide limpide, bouillant à 19°,5, très hygroscopique et produisant, comme l'on sait, d'abondantes fumées en présence de l'humidité de l'air.

Pendant cette opération le tube en U en platine, desséché avec le plus grand soin, a été fixé au moyen d'un bouchon dans un vase de verre cylindrique et entouré de chlorure de méthyle (*fig.* 4). Jusqu'au moment de

Fig. 4.



Appareil de M. Moissan pour isoler le fluor.

l'introduction de l'acide fluorhydrique, les tubes abducteurs sont reliés à des éprouvettes desséchantes contenant de la potasse fondue. Pour faire pénétrer l'acide fluorhydrique dans ce petit appareil, on peut l'absorber

par l'un des tubes latéraux dans le récipient même où il s'est condensé.

Dans quelques expériences nous avons condensé directement l'acide fluorhydrique dans le tube en U entouré de chlorure de méthyle; mais, dans ce cas, on doit veiller avec soin à ce que les tubes ne s'obstruent pas par de petites quantités de fluorhydrate entraîné, ce qui amène infailliblement une explosion ou des projections toujours très dangereuses avec un liquide aussi corrosif.

Lorsqu'on a fait pénétrer, à l'avance, un volume déterminé d'acide fluorhydrique liquide dans le petit appareil en platine, refroidi par le chlorure de méthyle en ébullition tranquille, à la température de $-23°$, on fait passer dans les électrodes le courant produit par vingt éléments Bunsen, grand modèle, montés en série. Un ampère-mètre placé dans le circuit permet de se rendre compte de l'intensité du courant.

Si l'acide fluorhydrique renferme une petite quantité d'eau, soit par manque de soin, soit qu'on l'ait ajoutée avec intention, il se dégage tout d'abord au pôle positif de l'ozone, qui n'exerce aucune action sur le silicium cristallisé. Au fur et à mesure que l'eau contenue dans l'acide est ainsi décomposée, on remarque, grâce à l'ampère-mètre, que la conductibilité du liquide décroît rapidement. Avec de l'acide fluorhydrique absolument anhydre, le courant ne passe plus. Dans plusieurs de nos expériences, nous sommes arrivé à obtenir un acide anhydre tel qu'un courant de 30 ampères était totalement arrêté.

Afin de rendre ce liquide conducteur, nous y avons alors ajouté, avant l'expérience, une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium séché et fondu. Dans ce cas, la décomposition se produit d'une façon continue et l'on obtient : au pôle négatif, un gaz brûlant avec une flamme incolore et présentant tous les caractères de l'hydrogène; au pôle positif, un gaz qui semble incolore d'une odeur pénétrante très désagréable, se rapprochant de celle de l'acide hypochloreux, et irritant rapidement la muqueuse de la gorge et les yeux.

Ce gaz est doué de propriétés très énergiques :

Il se combine à l'hydrogène, à l'obscurité, aussitôt qu'il est en contact avec ce gaz. C'est le premier exemple de deux corps simples gazeux s'unissant directement, sans exiger l'intervention d'une énergie étrangère.

Le soufre, le sélénium et le tellure s'enflamment à son contact.

Le phosphore prend feu et fournit un mélange d'oxyfluorure et de fluorure de phosphore.

L'iode s'y combine avec une flamme pâle, en perdant sa couleur. Il en

est de même pour la vapeur de brome et la combinaison se produit parfois avec détonation. L'arsenic et l'antimoine en poudre s'unissent à ce corps gazeux avec incandescence.

Le silicium cristallisé, froid, brûle au contact de ce gaz avec beaucoup d'éclat, parfois avec étincelles, en fournissant du fluorure de silicium qui a été recueilli sur le mercure et nettement caractérisé.

Le bore adamantin de Deville brûle également, mais avec plus de difficulté, en se transformant en fluorure de bore. La petite quantité de carbone et d'aluminium qu'il contient entrave la combinaison. Pour faire ces différentes expériences, il suffit de placer les corps solides dans un petit tube de verre et de les approcher de l'extrémité du tube de platine par lequel se dégage le fluor. On peut aussi répéter ces expériences en plaçant de petits fragments des corps solides à étudier sur le couvercle d'un creuset de platine maintenu auprès de l'ouverture du tube abducteur.

Le potassium, le sodium et le calcium deviennent incandescents et produisent des fluorures. Le fer et le manganèse en poudre, légèrement chauffés, brûlent en fournissant des étincelles.

Le magnésium et l'aluminium sont décapés, mais l'attaque ne paraît pas être énergique. Si l'aluminium est maintenu au rouge sombre, la combinaison se produit avec une vive incandescence. Le résidu, examiné ensuite à la loupe, est formé de petits globules métalliques fondus, recouverts d'une couche transparente de fluorure d'aluminium.

L'argent, légèrement chauffé, se recouvre d'une couche de fluorure de couleur foncée et d'aspect satiné, soluble dans l'eau.

En présence du mercure, absorption complète, à la température ordinaire, avec formation de protofluorure de mercure de couleur jaune clair. Cette substance, recueillie et chauffée dans un petit tube de verre, fournit du mercure et du fluorure de silicium.

D'une façon générale, les métaux sont attaqués avec beaucoup moins d'énergie que les métalloïdes. Cela tient, pensons-nous, à ce que la petite quantité de fluorure métallique formé empêche l'attaque d'être plus profonde.

A froid, l'or et le platine ne sont pas attaqués. Nous avons pu, par déplacement de l'azote qu'ils contenaient, emplir des flacons en platine de ce corps gazeux. Chauffé vers 400°, le platine se recouvre, en présence de ce gaz, d'une poussière de couleur marron qui est un fluorure de platine anhydre. Ce composé, porté au rouge sombre dans un tube de fluorine, se dédouble en laissant du noir de platine et en régénérant un gaz capable de se combiner au silicium froid avec incandescence.

Un morceau de chlorure de potassium fondu est attaqué à froid avec dégagement de chlore.

L'iodure de potassium solide, mis au contact de ce gaz, noircit aussitôt. L'iode mis en liberté peut être dissous par le chloroforme ou le sulfure de carbone, qui prennent de suite une coloration foncée. L'iodure de plomb et l'iodure de mercure sont décomposés avec incandescence. Il se dégage d'abondantes vapeurs d'iode, qui sont aussitôt transformées en fluorure, en même temps qu'il se produit du fluorure de plomb blanc dans le premier cas, et du fluorure jaune dans le second.

Le chlorure d'argent sec jaunit au contact de ce gaz.

Le bromure de potassium est décomposé, avec dégagement abondant de vapeurs de brome.

Le pentachlorure de phosphore est décomposé avec flamme; il se produit d'intenses fumées blanches. Un cristal d'iodoforme prend feu au contact du gaz; dégagement de vapeurs d'iode. Le sulfure de carbone, en présence de ce corps gazeux, s'enflamme aussitôt.

L'eau est décomposée à froid en fournissant de l'acide fluorhydrique et de l'ozone.

Tous les composés organiques hydrogénés sont violemment attaqués. Un morceau de liège, un fragment de bois, placés auprès de l'extrémité du tube de platine par lequel le gaz se dégage, se carbonisent aussitôt et s'enflamment. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le pétrole prennent feu à son contact.

En opérant dans de bonnes conditions, on peut obtenir à chaque pôle un rendement de $1^{\text{lit}},5$ à 2^{lit} de gaz par heure. Lorsque l'expérience a duré plusieurs heures et que la quantité d'acide fluorhydrique liquide restant au fond du tube n'est plus suffisante pour séparer les deux gaz, ils se recombinent à froid dans l'appareil en platine avec une violente détonation.

Nous nous sommes assuré par des expériences directes, faites au moyen d'ozone saturé d'acide fluorhydrique, qu'un semblable mélange ne produit aucune des réactions décrites précédemment. Il en est de même de l'acide fluorhydrique gazeux. Nous ajouterons que l'acide fluorhydrique employé ainsi que le fluorhydrate de fluorure étaient absolument exempts de chlore. Enfin on ne peut pas objecter que le nouveau gaz produit soit un perfluorure d'hydrogène; car, en présence de fer chauffé au rouge maintenu dans un tube de platine, il est absorbé entièrement sans dégagement d'hydrogène.

Par l'électrolyse de l'acide fluorhydrique rendu conducteur au moyen de

fluorhydrate de fluorure de potassium, on obtient donc au pôle négatif de l'hydrogène, et au pôle positif un dégagement continu d'un corps gazeux présentant des propriétés nouvelles, doué d'affinités très énergiques : ce corps gazeux est le fluor.

L'Académie des Sciences a voté l'insertion de ce Mémoire dans le *Recueil des Savants étrangers,* conformément aux conclusions du Rapport fait, au nom de la Section de Chimie, par M. H. Debray.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LE FLUOR.

Dans les recherches précédentes, nous nous étions surtout attaché à isoler et à caractériser ce nouveau corps simple. Il nous a semblé qu'il était indispensable de reprendre cette question et d'étudier plus méthodiquement les propriétés du fluor, enfin d'en déterminer les principales constantes physiques.

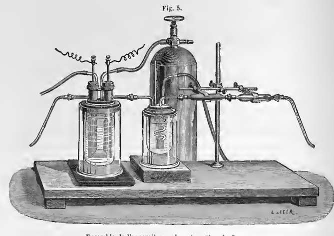
Si cette deuxième série de recherches était peut-être moins entraînante que la première, nous avons pensé qu'elle était tout aussi utile, afin de compléter l'étude de ce nouveau corps simple, le plus actif de ceux que nous possédons.

Dans ces nouvelles recherches, ayant eu besoin d'un dégagement assez considérable de fluor, nous avons donné à notre ancien appareil des dimensions beaucoup plus grandes (*fig.* 5). Le tube en U en platine, dans lequel se produit l'électrolyse, a une capacité de 160^{cc}, et peut contenir, pendant la préparation, 100^{cc} d'acide fluorhydrique. La disposition des bouchons restait la même que dans l'appareil employé dans nos précédentes recherches. L'extrémité de chaque électrode était terminée en forme de massue pour présenter plus de surface et résister plus longtemps à l'usure.

Il était indispensable, dans ces nouvelles expériences, d'avoir du fluor absolument pur, c'est-à-dire bien débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique qu'il entraîne au moment de sa formation. Pour obtenir ce résultat, nous avons disposé, à la suite de l'appareil à électrolyse, un petit serpentin de platine servant de condensateur, et maintenu dans du chlorure de méthyle à $-50°$. Comme l'acide fluorhydrique bout à $18°,5$, la presque totalité de ce composé sera retenu à l'état liquide au fond du serpentin. Le gaz fluor n'entraînera que la faible quantité d'acide correspondant à la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique à $-50°$, c'est-à-dire à une température de 70° à son point d'ébullition. A la suite de ce petit serpentin, on

plaçait deux tubes de platine remplis de fragments de fluorure de sodium. Ce composé s'empare de l'acide fluorhydrique, à la température ordinaire, avec une grande énergie, en formant un fluorhydrate de fluorure.

Fig. 5.



Ensemble de l'appareil pour la préparation du fluor pur.

Les différentes parties de l'appareil sont réunies entre elles au moyen d'écrous et de vis de serrage, entre lesquelles sont écrasées des rondelles de plomb, ou des rondelles découpées dans de la mousse d'or poreuse.

Le fluor obtenu dans ce nouvel appareil possède toutes les réactions que nous avons indiquées précédemment, et il peut être conduit, au moyen de petits tubes flexibles en platine, dans des appareils destinés à le recevoir. Nous nous sommes assuré tout d'abord que le platine, à la température ordinaire, n'est pas attaqué par le fluor. Nous avons reconnu que, jusqu'à 100° sous forme de fils ou de lames, le platine résiste à l'action du fluor pur. Au contraire, à + 500°, l'attaque se produit avec facilité, et il se forme un bifluorure de platine cristallisé qui a été préparé en notable quantité et étudié avec soin.

Le fluor pur n'attaquant pas le platine à la température ordinaire, il devenait possible de déterminer ses principales constantes physiques.

Densité. — Pour obtenir la densité de ce nouveau corps simple gazeux, nous nous sommes servis de petits flacons en platine, analogues à ceux employés par M. Berthelot pour la détermination des chaleurs spécifiques des liquides, et dont la forme rappelle celle de l'appareil à densité de M. Chancel.

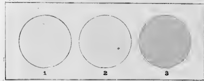
Nous n'insisterons pas sur les détails de cette expérience. Trois déterminations nous ont fourni les chiffres suivants : 1,262, 1,265, 1,270. Nous adopterons donc, d'après ces recherches, le chiffre moyen de 1,265.

La densité théorique du fluor obtenue, en multipliant la densité de l'hydrogène 0,0627, par l'équivalent du fluor 19, est de 1,316; elle est donc plus élevée de 0,05 que la densité expérimentale.

Nos expériences ont été faites avec une balance qui accusait aisément 0,0005 avec 70^{gr} dans chaque plateau. De plus, le flacon de platine présente cet avantage de mettre rapidement le gaz qu'il contient en équilibre de température avec l'air de la cage de la balance. Des expériences comparatives, faites avec cet appareil sur différents gaz, nous ont fourni des résultats très exacts, que nous attribuons justement à ces conditions expérimentales.

Couleur du fluor. — Cette expérience a été faite dans un tube de platine de 1^{m} de longueur fermé par des plaquettes de fluorine tout à fait transparentes. Deux ajutages de platine, soudés près des extrémités, permettent l'entrée et la sortie du gaz. L'appareil est d'abord séché avec soin, légèrement incliné, puis rempli par du gaz fluor jusqu'à ce que le silicium froid prenne feu à l'autre ajutage. Les deux petits tubes d'arrivée et de sortie sont alors fermés par des cylindres de platine à frottement doux.

Pour se rendre compte de la couleur du gaz, il suffit de regarder une surface blanche en jugeant par comparaison (n° 1) au moyen d'un tube de verre rempli d'air, de même longueur et de même diamètre, recouvert de papier noir et fermé par deux lames de verre à faces parallèles.



Sur une épaisseur de 1^{m}, le fluor possède une couleur jaune verdâtre (n° 2) très nette, beaucoup plus faible que celle du chlore (n° 3) vu sous la

même épaisseur. La teinte, d'ailleurs, diffère de celle du chlore en ce qu'elle se rapproche davantage du jaune. Examiné au spectroscope, sous une épaisseur de 1^m, le fluor ne présente pas de bandes d'absorption.

Spectre du fluor. — Dans un important travail sur les spectres des métalloïdes, M. Salet avait indiqué l'existence de cinq raies rouges attribuables au fluor. Il avait déterminé leurs positions en comparant les spectres du fluorure et du chlorure de silicium.

Nous avons, dans cette étude du spectre du fluor, fait jaillir l'étincelle d'induction au milieu d'une atmosphère de fluor gazeux et en employant des électrodes d'or ou de platine. Notre spectroscope était à trois prismes, afin d'obtenir un spectre très étendu, et l'étincelle était fournie par une bobine très forte munie de deux condensateurs.

En comparant les résultats obtenus dans le fluor avec ceux que donne l'acide fluorhydrique, le fluorure de silicium, le trifluorure de phosphore, le pentafluorore de phosphore, et enfin le tétrafluorure de carbone, nous sommes arrivé à des résultats d'une grande netteté.

J'ajouterai que le spectre fourni, en particulier par le tétrafluorure de carbone, est très beau et très étendu.

Le fluor est caractérisé par un ensemble de raies rouges, au nombre de 13, placées entre les longueurs d'onde 749 et 623. Outre ces raies, on obtient plusieurs bandes dans le jaune et dans le violet; ces bandes sont assez larges et peu nettes; elles se rencontrent dans plusieurs composés gazeux dont nous venons de parler, et surtout dans le spectre de l'acide fluorhydrique.

La position des raies rouges nous semble d'autant plus intéressante qu'on les rencontre dans une partie du spectre où jusqu'ici aucun corps simple connu n'avait donné de raies.

Dans un deuxième Mémoire, paru aux *Annales de Chimie et de Physique*, nous avons étudié avec détail l'action du fluor sur un certain nombre de corps simples et do corps composés, cherchant surtout à obtenir des composés par voie directe, tels que les fluorures de platine et les fluorures de carbone, composés qu'il avait été impossible d'obtenir jusqu'ici.

Nous nous sommes astreints à répéter souvent la même expérience, aussi avons-nous eu occasion de manier dans ces recherches environ trois cents litres de gaz fluor.

Nous avons étudié méthodiquement l'action du fluor sur les métalloïdes, sur les principaux métaux, enfin sur les composés binaires, les sels et un certain nombre de composés organiques.

En résumé, par suite de l'ensemble de ses propriétés, le fluor se place

nettement en tête de la famille naturelle : fluor, chlore, brome, iode. Sa densité est normale. Il est coloré. Il donne avec l'hydrogène un acide analogue à l'acide chlorhydrique. Il fournit avec les métaux des combinaisons le plus souvent comparables aux composés chlorés. Avec les métalloïdes, il donne aussi des produits similaires, mais qui tous tendent à occuper l'état gazeux ; exemple : le fluorure de silicium, les fluorures de phosphore et les fluorures de carbone.

Lorsque le fluor se combine aux métalloïdes, il fournit des corps plus volatils que les composés correspondants chlorés. Au contraire, lorsqu'il s'unit aux métaux, il donne des produits dont le point de fusion est plus élevé que celui des chlorures correspondants. C'est là un fait qui ressort nettement de l'ensemble de nos études sur les composés fluorés. Il est facile de le démontrer en comparant les points de fusion des fluorures et des chlorures métalliques et les points d'ébullition des chlorures et des fluorures de métalloïdes.

En même temps que ces analogies, il existe aussi des différences que nous rappellerons.

Le fluorure de calcium semble se rapprocher plutôt de l'oxyde de calcium que du chlorure. Le fluorure d'argent est très soluble dans l'eau, tandis que le chlorure d'argent est insoluble. Enfin les chaleurs de neutralisation de l'acide fluorhydrique par les oxydes métalliques, déterminées par M. Güntz, sont plus voisines des sulfates que des composés chlorés ; de telle sorte que, tout en se rapprochant certainement du chlore, le fluor semble conserver aussi quelques analogies éloignées avec l'oxygène.

L'action du fluor sur le charbon vient encore confirmer cette manière de voir. En effet, le charbon de bois bien sec brûle dans le fluor, comme il le fait dans l'oxygène, en produisant un corps gazeux qui est un fluorure de carbone.

Si l'on compare maintenant les séries similaires de composés organiques fluorés et chlorés, tels, par exemple, que les premiers éthers de la série grasse, on voit tout de suite que les propriétés de ces corps sont assez voisines, mais que les points d'ébullition des composés fluorés sont toujours beaucoup moins élevés.

Nous ajouterons que l'action du fluor libre sur les composés organiques hydrogénés ne peut pas être comparée à l'action du chlore. En effet, les réactions qui se font avec le fluor sont tellement brutales qu'il ne se produit pas de composés intermédiaires et que l'on arrive le plus souvent aux produits ultimes, tels que l'acide fluorhydrique et les fluorures de carbone.

Nous citerons comme exemples l'action du fluor sur l'éthylène, le formène et le chloroforme.

Mais ce qui nous paraît le plus important à signaler, c'est l'activité chimique de ce nouveau corps simple : il n'y a pas d'élément connu qui nous présente des réactions aussi énergiques.

En effet, le fluor se combine directement à l'hydrogène et au carbone sans l'intervention d'une énergie étrangère, et sa chaleur de combinaison avec l'hydrogène, déterminée par M. Berthelot et l'auteur de cette notice, est supérieure à celles de tous les autres hydracides.

S'il était besoin d'un nouvel exemple pour démontrer cette énergie, il suffirait de rappeler que le fluor décompose l'eau à la température ordinaire en fournissant de l'ozone assez concentré pour apparaître avec la belle couleur bleue indiquée par MM. Hautefeuille et Chappuis. Son action si énergique sur le silicium et sur tous les métalloïdes avait d'ailleurs été mise en évidence dans des recherches précédentes.

Telles sont les propriétés de ce nouveau corps simple, de ce radical des fluorures pressenti par Ampère et par Humphry Davy, et que la Chimie peut enfin compter au nombre de ses éléments.

Les réactions si vives exercées par le fluor sur les corps simples ou composés, la façon violente avec laquelle ce gaz se substitue au chlore, au brome ou à l'iode, son énergie de combinaison avec l'hydrogène, le silicium et le carbone, nous démontrent surabondamment que, de tous les corps simples isolés jusqu'ici, le fluor est celui qui possède les affinités les plus puissantes.

TRIFLUORURE DE PHOSPHORE.

Les composés du fluor et du phosphore avaient été peu étudiés depuis Humphry Davy, qui regardait le fluorure de phosphore comme un corps liquide.

J'ai découvert et étudié d'une façon aussi complète que possible le trifluorure de phosphore, en apportant tous mes soins à approfondir l'action de l'étincelle d'induction et des différentes réactions qui pouvaient faire espérer un dédoublement.

Ce nouveau corps gazeux peut s'obtenir :

1° En chauffant au rouge sombre, dans un appareil en métal, un mélange absolument sec de fluorure de plomb exempt de silice et de phosphure de cuivre riche en phosphore;

2° En chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphore rouge;

3° Par l'action du trifluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore.

Ce gaz, d'une odeur piquante, est insoluble dans le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone. Il peut être liquéfié sous une pression de 40^{atm} à la température de $-10°$. Sa densité, déterminée au moyen de l'appareil de Chancel, est de 3,02. La densité théorique du trifluorure de phosphore serait 3,07.

Sous l'action de l'étincelle d'induction, éclatant entre des fils de platine, le trifluorure de phosphore, desséché avec le plus grand soin, se dédouble partiellement en phosphore et fluor, et ce dernier corps se combine à l'excès de trifluorure pour fournir du pentafluorure de phosphore

$$5\,PhFl^3 = 3\,PhFl^5 + 3\,Ph.$$

Le trifluorure de phosphore est un gaz incombustible en présence de l'air; mais, additionné d'un demi-volume d'oxygène, il détone en présence de l'étincelle électrique en fournissant un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore

$$PhFl^3 + O^2 = PhFl^3O^2.$$

Un semblable mélange s'enflamme au contact de la flamme du chalumeau à oxygène et brûle sans détonation. La flamme du gaz d'éclairage ne possède pas une température assez élevée pour en déterminer l'incandescence.

Lorsque le trifluorure de phosphore est pur, il ne fume pas à l'air. En présence de l'eau, il se décompose lentement et fournit un composé fluophosphoreux, réduisant la solution chaude d'acide sulfureux et donnant de l'hydrogène phosphoré dans l'appareil de Marsh. En présence de la vapeur d'eau à 100°, la décomposition du fluorure phosphoreux est plus active; elle exige encore plusieurs minutes.

Le trifluorure de phosphore est rapidement absorbé, avec élévation de température, par une solution de potasse ou de soude. L'absorption est plus lente en présence de l'eau de baryte ou d'une solution de carbonate de potasse.

Le gaz fluorure phosphoreux se décompose immédiatement en présence de solutions d'acide chromique ou de permanganate de potasse. Il est absorbé par l'alcool absolu, avec élévation de température, sans que le liquide porté à l'ébullition puisse régénérer le gaz.

Le brome, maintenu à $-20°$, se sature de trifluorure de phosphore et fournit un corps liquide, de couleur ambrée.

En présence du bore amorphe ou du silicium cristallisé porté au rouge sombre, il donne du fluorure de bore ou du fluorure de silicium.

Le sodium fondu absorbe rapidement le gaz trifluorure de phosphore. L'éprouvette s'emplit de mercure. Le cuivre et l'aluminium, maintenus au rouge sombre, le décomposent plus lentement.

Le gaz ammoniac se combine au fluorure phosphoreux sec, à froid, en fournissant une matière laineuse, blanche, très légère, qui disparaît au contact de l'eau.

Chauffé en présence du verre, le fluorure phosphoreux se décompose entièrement, fournit du phosphore et du fluorure de silicium

$$4PhFl^3 + 6Si = 3Si^2Fl^4 + 4Ph.$$

C'est en utilisant cette réaction qu'il a été possible de faire exactement l'analyse de ce corps gazeux.

Le dosage du phosphore dans ce composé présente, en effet, des difficultés qui, au début de ces recherches, nous ont arrêté pendant plusieurs mois. Si l'on fait absorber ce gaz par une solution alcaline, il est impossible ensuite, même après ébullition avec l'acide azotique, de précipiter tout le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les recherches thermiques que M. Berthelot a bien voulu entreprendre sur ce sujet sont venues, du reste, démontrer que la décomposition du trifluorure de phosphore, en présence d'une solution alcaline, n'était pas aussi simple que celle du trichlorure de phosphore. Ce savant estime qu'il se forme tout d'abord un acide fluophosphoreux ou fluoxyphosphoreux, assez stable pour ne pas se détruire à l'ébullition. Ce fait rendrait compte de la difficulté que nous avons rencontrée dans ces analyses. Il nous est arrivé de faire absorber 200^{cc} de gaz fluorure phosphoreux par la potasse, de faire bouillir une heure avec de l'acide azotique étendu et de ne pas recueillir trace de phosphate ammoniaco-magnésien.

La méthode analytique qui nous a fourni les résultats les plus concordants est celle qui consiste à transformer tout d'abord le fluor en gaz fluorure de silicium. Les acides silicique et hydrofluosilicique, qui proviennent du dédoublement de ce composé en présence de l'eau ou des solutions alcalines, n'entravent pas la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour cela, un volume de gaz desséché au préalable par de la potasse fondue est mesuré sur la cuve à mercure, puis introduit dans une cloche courbe et chauffé au rouge sombre pendant une heure. Le trifluorure de

phosphore se décompose entièrement, et il ne reste que du fluorure de silicium. Nous nous sommes assuré que la décomposition était complète, et, du volume de fluorure de silicium formé, il est facile de déterminer la quantité de fluor contenue dans le trifluorure de phosphore.

On laisse ensuite rentrer l'air avec précaution dans la cloche courbe, lorsqu'elle est bien refroidie, et l'on dissout le phosphore au moyen d'acide azotique pur. Cet acide est maintenu à une douce ébullition pendant environ trente minutes dans la cloche courbe retournée; on évapore à sec dans une capsule pour rendre la silice insoluble, puis l'on procède au dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Lorsque le phosphate de magnésie a été calciné, il est indispensable de le dissoudre dans l'acide azotique étendu, de filtrer et de le reprécipiter par l'ammoniaque pour éliminer l'excès de magnésie et les traces de silice. On calcine à nouveau, puis l'on pèse.

Les volumes gazeux sont ramenés à 0° et à 760^{mm} et, du poids de pyrophosphate de magnésie, on déduit la quantité de phosphore.

D'après l'ensemble de ses propriétés, le dosage du fluor et du phosphore, d'après sa densité et sa combinaison oxygénée, nous avons été conduit à regarder ce nouveau gaz comme étant le trifluorure de phosphore de formule $PhFl^3$.

ACTION DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE SUR LE TRIFLUORURE DE PHOSPHORE

Nous avons vu précédemment que l'analyse, la densité et les réactions du gaz trifluorure de phosphore semblaient établir sa composition d'une façon certaine; nous avons tenu cependant à étudier complètement l'un des dérivés formés par ce gaz avec le chlore, le brome ou l'iode, afin d'apporter une nouvelle preuve à l'appui de la formule $PhFl^3$ que nous lui avons donnée.

Le gaz trifluorure de phosphore employé dans ces expériences était obtenu en chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphure de cuivre.

Lorsque l'on fait arriver dans un ballon refroidi à — 10° du trifluorure de phosphore et du chlore, ce dernier perd sa couleur et l'on obtient un corps gazeux qui ne se prêtait pas facilement à l'étude que nous en voulions faire. L'iode fournit un corps solide, jaune ou rouge, qui ne s'obtient qu'à 300° ou 400°, de telle sorte que le tube de verre dans lequel se fait l'expérience est attaqué et les résultats n'ont plus la netteté désirable.

Le brome fournit à — 10° un corps liquide très mobile, d'une couleur légèrement ambrée, donnant, au contact de l'air, des fumées plus abondantes que le perchlorure de phosphore.

En présence de l'eau, il se décompose avec violence, en fournissant des acides bromhydrique, fluorhydrique et phosphorique. On comprend aisément que la vapeur de ce composé agisse avec énergie sur les organes de la respiration et amène en quelques instants une irritation de la gorge et des bronches.

Si l'on refroidit ce corps liquide au-dessous de — 20°, il fournit de petits cristaux d'un jaune pâle qui ne tardent pas à reprendre l'état liquide aussitôt qu'on les sort du mélange réfrigérant.

Le tube de verre dans lequel se fait cette préparation n'est pas attaqué, tant que le composé reste à l'abri de l'humidité.

L'analyse de ce corps liquide, dans lequel on a dosé le brome à l'état de bromure d'argent et le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésie, nous a conduit à la formule $PhFl^3Br^2$. Nous obtenons ainsi un composé que nous pouvons considérer comme analogue à du pentafluorure de phosphore dans lequel 2 équivalents de fluor seraient remplacés par du brome. Ce métalloïde peut donc se substituer au fluor et, bien que ce dernier corps simple ait des propriétés toutes particulières, nous voyons que la découverte du pentafluobromure $PhFl^3Br^2$ apporte un nouvel appui à la classification de Dumas, qui plaçait le fluor dans la famille naturelle formée par le chlore, le brome et l'iode.

Ainsi que nous le verrons plus loin, ce composé $PhFl^3Br^2$ nous a permis de passer avec facilité du trifluorure de phosphore au pentafluorure.

PENTAFLUORURE DE PHOSPHORE.

Le pentafluorure de phosphore a été découvert par M. Thorpe, qui a préparé ce gaz en faisant réagir le trifluorure d'arsenic sur le pentachlorure de phosphore. J'ai pu obtenir le même composé en saturant du brome, à — 10°, de gaz trifluorure de phosphore et en laissant le produit d'addition ainsi formé se décomposer à la température du laboratoire.

Le trifluorure de phosphore se combine facilement au brome, ainsi que nous venons de l'expliquer, pour donner le composé $PhFl^3Br^2$; ce composé se dédouble à la température ordinaire en pentafluorure et pentabromure de phosphore. Les deux phases de la réaction sont représentées par

les équations suivantes, vérifiées expérimentalement dans une expérience de synthèse :

$$PhFl^3 + Br^2 = PhFl^3Br^2,$$
$$5PhFl^3Br^2 = 3PhFl^5 + 2PhBr^5.$$

Le bromure de phosphore, étant un corps solide, reste dans le tube où la réaction se produit. Il est facile de recueillir le pentafluorure de phosphore sur la cuve à mercure, et le gaz ainsi préparé est absolument pur.

Après avoir obtenu la liquéfaction et la solidification du pentafluorure de phosphore, après avoir déterminé sa densité et quelques propriétés chimiques nouvelles, nous avons étudié tout spécialement l'action de fortes étincelles d'induction sur ce corps gazeux. A la température très élevée fournie par l'étincelle d'induction, le pentafluorure de phosphore s'est dédoublé en trifluorure et fluor. Ce dernier corps, produit en faible quantité, a de suite attaqué le mercure et le verre; il s'est formé du fluorure de silicium et le volume a diminué. L'éprouvette dans laquelle l'expérience a été faite, lavée avec de l'eau distillée, a donné une solution de fluorures et de phosphates alcalins.

En résumé, le pentafluorure de phosphore ne présente pas le facile dédoublement du pentachlorure, qui a permis à M. Cahours d'employer avec succès ce composé à la chloruration des corps organiques. Il est beaucoup plus stable et ne se dédouble que sous l'action de très fortes étincelles d'induction. L'expérience qui se fait dans des vases de verre, en présence de mercure, ne peut pas servir à isoler le fluor; car, dans ces conditions, il se produit immédiatement du fluorure de silicium et du fluorure de mercure.

SUR UN NOUVEAU CORPS GAZEUX, L'OXYFLUORURE DE PHOSPHORE $PhFl^3O^2$

Si l'on fait un mélange de 4^{vol} de trifluorure de phosphore et de 2^{vol} d'oxygène, puis que l'on fasse traverser le tout par une forte étincelle d'induction, il se produit une détonation violente. Le volume diminue de moitié et l'on obtient un nouveau corps gazeux dont la composition correspond à la formule $PhFl^3O^2$.

Un fait intéressant nous a été présenté par ce mélange de trifluorure et d'oxygène. Tandis qu'une forte étincelle d'induction produit de suite la détonation, le contact de la flamme du gaz d'éclairage ne détermine pas la

combinaison. Au contraire, en plaçant l'orifice d'une éprouvette remplie du même mélange devant le dard bleu du chalumeau à oxygène, la combustion se produit et l'on voit une flamme descendre sans bruit et avec une certaine lenteur jusqu'au fond de l'éprouvette. D'ailleurs, si l'étincelle d'induction est très faible, elle peut ne pas produire la détonation d'un semblable mélange. L'influence de la température de la flamme est donc ici très manifeste : ce sont des phénomènes analogues à ceux étudiés par M. Berthelot et par M. Schützenberger.

L'oxyfluorure de phosphore est un gaz incolore, possédant une odeur piquante, absorbable par l'eau, qui le décompose avec dégagement de chaleur. Il fournit, en présence de l'eau, des fumées blanches moins abondantes que celles données par le pentafluorure. Le verre n'est pas attaqué par l'oxyfluorure de phosphore desséché avec soin.

Sa liquéfaction se fait plus facilement que celle des fluorures de phosphore. Tandis que le trifluorure se liquéfie sous une pression de 40^{atm} à $-10°$, et le pentafluorure à 23^{atm} à $+16°$, il suffit d'une pression de 15^{atm} à la température de $16°$ pour amener l'oxyfluorure à l'état liquide. Malgré tous les soins pris pour dessécher complètement le tube et le mercure de l'appareil de M. Cailletet, il s'est toujours produit, dans la liquéfaction de l'oxyfluorure, une légère attaque du verre et du mercure. Lorsque l'on a obtenu l'oxyfluorure de phosphore liquide, il suffit de le comprimer à 50^{atm}, puis de le détendre brusquement pour avoir une neige blanche d'oxyfluorure solide. A la pression ordinaire, l'oxyfluorure de phosphore est liquide à une température de $-50°$, que l'on obtient facilement par l'évaporation rapide du chlorure de méthyle.

La densité théorique de l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$ est de 3,63; celle trouvée par l'expérience oscille entre 3,68 et 3,71.

L'oxyfluorure de phosphore est absorbé immédiatement par l'alcool anhydre, par une solution d'acide chromique ou par une solution alcaline. Chauffé dans une cloche courbe en verre, ce gaz ne se décompose pas aussi facilement que le trifluorure; il ne se produit pas de dépôt de phosphore, et même, après une heure de chauffe, la décomposition n'est pas complète.

Quelques années après ces premières recherches, nous avons indiqué un procédé rapide de préparation de cet oxyfluorure qui consiste à faire réagir l'oxychlorure de phosphore sur le fluorure de zinc anhydre et non calciné.

Enfin nous avons démontré que l'oxyfluorure de phosphore pouvait aussi se produire par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'acide fluorhydrique anhydre.

Remarquons, en terminant, que l'existence de l'oxyfluorure de phosphore rend impossible l'expérience indiquée par Davy, qui pensait isoler le fluor en brûlant le fluorure de phosphore dans une atmosphère d'oxygène contenue dans un vase de fluorine. C'est, d'ailleurs, une curieuse propriété du fluor de tendre toujours à former des produits d'addition ternaires ou quaternaires, propriété qui, pensons-nous, a paralysé jusqu'ici tous les essais tentés pour isoler ce métalloïde.

ACTION DU PLATINE AU ROUGE SUR LES FLUORURES DE PHOSPHORE ET SUR LE FLUORURE DE SILICIUM.

On savait, depuis les recherches de M. Fremy, que le fluorure de platine, produit dans l'électrolyse des fluorures alcalins, se décomposait sous l'influence d'une température élevée. Ayant constaté que les fluorures de phosphore sont facilement absorbés à chaud par la mousse de platine, avec production finale de phosphure de platine, nous avions pensé que ce procédé de préparation du fluorure de platine permettait d'isoler le fluor. En chauffant peu d'abord, l'absorption du fluorure de phosphore, par exemple, donnerait un mélange de phosphure et de fluorure de platine, et, la quantité de ce dernier composé étant assez grande, une élévation de température pourrait en dégager le fluor.

Les résultats fournis par l'action du pentafluorure de phosphore sur le platine au rouge sont beaucoup plus nets que ceux donnés par le trifluorure. J'ai obtenu dans ces expériences un certain nombre de réactions qui semblent démontrer que du fluor avait été mis en liberté.

Le gaz pentafluorure de phosphore employé dans ces recherches avait été préparé par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore. Ce gaz était absolument sec, car il n'attaquait pas le verre des flacons dans lesquels il était conservé. Il était pur, entièrement absorbable, sur la cuve à mercure, par l'eau privée d'air, sauf un onglet presque imperceptible ; enfin le liquide obtenu dans ces conditions ne contenait pas de brome.

L'appareil avait été disposé de façon à chauffer de la mousse de platine bien pure dans un tube de même métal, au milieu d'un courant de gaz azote. Un serpentin de plomb, traversé par de l'eau à 0°, refroidissait le tube de platine aussitôt sa sortie du fourneau. Ce dernier était fortement chauffé par un feu de coke en menus morceaux, activé par un bon tirage.

Le tube plein d'azote, renfermant la mousse de platine, était porté au rouge vif; on balayait l'appareil par un rapide courant de pentafluorure de phosphore, puis on modérait l'arrivée du gaz. Cinq minutes plus tard, on faisait passer le gaz avec une vitesse plus grande et l'on étudiait alors ses propriétés.

Si l'on place un fragment d'iodure de potassium sec au contact du gaz qui se dégage par le petit tube de platine, il devient immédiatement noir : de l'iode est mis en liberté.

Le silicium cristallisé perd aussitôt son brillant, noircit nettement, sans présenter aucun symptôme d'incandescence. Seulement le tube à essai retiré, bouché avec le doigt, puis porté sur la cuve à eau, indique par un dépôt de silice la présence du fluorure de silicium. Le pentafluorure de phosphore, analysé avant son entrée dans l'appareil de platine, ne donnait pas de dépôt de silice au contact de l'eau.

Du phosphore sec s'est enflammé au contact du gaz.

Du mercure brillant a noirci; enfin le verre a été attaqué avec formation de fluorure de silicium.

Cette expérience de la décomposition partielle du pentafluorure de phosphore a été répétée trois fois dans un tube de platine, et les résultats ont été les mêmes.

Tous ces caractères indiquent bien que le gaz obtenu présente des réactions plus énergiques que celles du pentafluorure de phosphore. L'attaque lente du silicium, l'inflammabilité du phosphore, l'attaque du mercure différencient nettement les propriétés de ce gaz de celles du pentafluorure; mais, en réalité, le nouveau gaz actif dégagé dans cette décomposition est noyé dans un excès de pentafluorure.

C'est d'ailleurs grâce à cela qu'il a pu échapper à l'action du platine chaud, de telle sorte que, si ces expériences exécutées avant l'électrolyse de l'acide fluorhydrique étaient faites pour nous encourager, elles étaient loin, cependant, de résoudre la question de l'isolement du fluor. Elles semblaient démontrer plutôt l'inutilité des réactions entreprises à haute température.

Je ne pense pas, du reste, que cette réaction, dans les conditions où elle a été faite, puisse jamais fournir un dédoublement complet en fluor et en phosphore; en voici la raison. Cette expérience sur l'action du platine m'a démontré que, non seulement le phosphore était fixé par le métal, qu'il se formait un phosphure de platine, mais encore que le fluor était retenu aussi, même à haute température. Si l'on prend la mousse de platine qui a été chauffée dans le trifluorure de phosphore, on voit qu'elle a changé

d'aspect. Elle est lourde, en partie fondue; vient-on à la chauffer dans un vase de plomb, en présence d'acide sulfurique, il se dégage de l'acide fluorhydrique.

Il y a donc eu fixation, non seulement du phosphore, mais aussi du fluor. C'est ce qui explique pourquoi, lorsque l'expérience marche lentement, la pression du gaz diminue dans l'appareil. Lorsque le courant gazeux est rapide, une petite quantité de fluor mis en liberté est entraînée, quitte la paroi chauffée où est la mousse de platine, et peut alors être décelée.

Chaque expérience exige un nouveau tube de platine. Aussitôt qu'il s'est produit quelques grammes de phosphure, l'appareil est perdu. Il arrive parfois, si la température n'est pas très élevée, que le métal se recouvre d'une matière cristalline; dès qu'on le porte au rouge vif, il fond sur une longueur de plusieurs centimètres.

FLUORURE D'ARSENIC.

Après avoir déterminé les constantes physiques, ainsi que quelques propriétés nouvelles de ce composé, nous avons étudié surtout quelle était l'action des différents chlorures de métalloïdes sur ce fluorure.

Nous citerons comme exemple la réaction suivante : le fluorure d'arsenic réagit à froid sur le chlorure de silicium pour fournir du fluorure de silicium et du chlorure d'arsenic

$$4\,AsFl^3 + 3\,Si^2Cl^4 = 4\,AsCl^3 + 3\,Si^2Fl^4.$$

Enfin, j'apportai tous mes soins à étudier l'action du courant électrique sur ce composé.

Le fluorure d'arsenic, corps liquide à la température ordinaire, composé binaire formé d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, semblait se prêter dans d'excellentes conditions à des expériences d'électrolyse.

Sous l'action d'un courant fourni par vingt-cinq éléments Bunsen montés en série, l'arsenic se dépose rapidement sur l'électrode négative, tandis qu'il se dégage bulle à bulle un corps gazeux autour du fil de platine formant l'électrode positive. Malheureusement, le fluorure d'arsenic conduit mal l'électricité, la réaction est assez lente; de plus, l'arsenic qui se dépose sur le platine est un corps mauvais conducteur qui interrompt le courant, et par conséquent la décomposition. Après quelques minutes, l'expérience

s'arrête. La surface du fil de platine formant le pôle positif est attaquée par le gaz qui se dégage. On sait qu'il en était de même dans les expériences de M. Fremy sur la décomposition des fluorures métalliques par l'électricité. Nous avons indiqué précédemment que sous l'action d'un courant très énergique le trifluorure d'arsenic pouvait se dédoubler en arsenic et pentafluorure.

COMPOSÉS ORGANIQUES FLUORÉS.

Bien que le nombre des publications faites chaque année en Chimie organique soit très élevé, il n'y a eu jusqu'ici qu'un petit nombre de recherches entreprises sur les composés organiques fluorés. L'abandon de ce sujet tient, selon nous, à la difficulté des manipulations et surtout aux complications produites par la présence du fluor dans les analyses. Dans ces dernières années, Paterno et Oliveri, en Italie, ont préparé le fluobenzol et les acides fluobenzoïque, fluotoluique et fluoanisique. En Allemagne, Wallach, puis Wallach et Heusler, faisant réagir l'acide fluorhydrique concentré sur les composés diazoamidés, ont étudié le fluobenzol, la fluoraniline, le fluophénol et quelques-uns de leurs dérivés. Ces recherches ont donc porté spécialement sur la série aromatique et aucun travail important n'a été publié sur les composés fluorés de la série grasse.

Nous avons pensé qu'il était utile d'entreprendre cette étude, d'abord pour reconnaître si les puissantes affinités du fluor n'imprimeraient pas à ces composés des propriétés particulières, et enfin pour fixer d'une façon définitive la place du fluor dans la classification des métalloïdes. En effet, les propriétés générales du fluor et les réactions que ce gaz fournit en présence de l'eau, des chlorures, des bromures et des iodures, semblent indiquer nettement qu'il doit être placé en tête de la famille du chlore. Pour qu'il ne puisse rester aucun doute sur ce point, il fallait, cependant, se rendre compte si les dérivés organiques fluorés venaient, par leurs propriétés générales et surtout physiques, se placer avant les dérivés similaires chlorés et bromés.

De plus, les différents savants que nous venons de citer n'avaient utilisé jusqu'ici, pour obtenir des combinaisons fluorées, qu'un seul procédé fondé sur l'emploi de l'acide fluorhydrique. La question peut être abordée autrement et nous croyons, d'après de nombreuses expériences, que les deux réactions suivantes peuvent, dans la plupart des cas, fournir des composés organiques fluorés.

1° *Action du fluorure d'argent sur le dérivé organique iodé ou chloré.* — Si l'on projette, en effet, du fluorure d'argent anhydre dans un excès d'iodure d'éthyle froid, on voit aussitôt un gaz se dégager en abondance, et, en quelques instants, tout le fluorure est transformé en iodure d'argent de couleur jaune. Cette réaction est générale et peut s'appliquer à la préparation d'un grand nombre d'éthers fluorhydriques. Le plus souvent, elle commence à la température ordinaire et, dans certains cas, on doit modérer la réaction en refroidissant le vase dans lequel elle se produit. Elle a fourni jusqu'ici de bons résultats pour la préparation des fluorures de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isobutyle et d'amyle ordinaire.

2° *Action du trifluorure d'arsenic sur le composé chloré.* — Nous citerons comme exemple la préparation, non encore publiée, du fluorure d'acétyle au moyen du chlorure.

Dans certains cas, la réaction commence à froid et se fait alors avec facilité dans des vases de métal ou même de verre. Lorsqu'il est indispensable d'élever la température, l'appareil se complique nécessairement, et l'on ne doit pas oublier que le fluorure d'arsenic est un corps toxique et d'un maniement dangereux.

Fluorure d'éthyle [1]. — Corps gazeux, d'une odeur éthérée, agréable, brûlant, lorsqu'il est pur, avec une flamme bleue; il se liquéfie à la pression ordinaire à $-33°$. On voit donc que son point d'ébullition est bien inférieur à celui des chlorure, bromure et iodure d'éthyle. Nous trouvons en effet pour ces composés les différences suivantes :

Fluorure d'éthyle.............	-33
Chlorure d'éthyle.............	$+12$
Bromure d'éthyle.............	$+38,8$
Iodure d'éthyle.............	$+72$

La densité du fluorure d'éthyle a été trouvée de 1,70, la densité théorique étant 1,68. La saponification et les autres propriétés de ce gaz ont été étudiées avec soin.

Le chlore ne réagit pas sur le fluorure d'éthyle à l'obscurité dans l'espace de quelques heures. Au contraire, si nous faisons arriver un courant de fluor gazeux dans un flacon rempli de chlorure d'éthyle, il y a toujours mise

[1] Dans ses recherches sur les fluorures, M. Fremy a indiqué, sans s'y arrêter, l'existence d'un fluorure d'éthyle gazeux qu'il a préparé en chauffant dans un appareil de platine un mélange de sulfovinate de potasse et de fluorhydrate de fluorure de potassium. Les autres auteurs regardaient ce composé comme devant être liquide.

en liberté de chlore, qu'il est facile de caractériser en dissolvant le gaz dans une petite quantité d'eau. Le liquide ainsi obtenu décolore l'indigo et précipite l'azotate d'argent. En résumé, le fluor déplace le chlore de sa combinaison organique, comme il le fait pour les composés métalliques.

Enfin l'analyse de ce fluorure a été faite et j'ai indiqué les modifications à apporter à la méthode générale pour permettre de doser le carbone et l'hydrogène dans tous les composés organiques en présence du fluor. J'ajouterai aussi que le fluor de ce corps gazeux a été dosé à l'état de fluorure de silicium.

Florure de methyle (en collaboration avec M. Meslans). — Corps gazeux, préparé déjà par MM. Dumas et Peligot, d'une densité de 1,22, se liquéfiant à la température ordinaire sous une pression de 32^{atm}. Ce gaz est peu soluble dans l'eau. Chauffé en tubes scellés à 120°, en présence d'eau ou d'une solution étendue de potasse, il ne se saponifie que très difficilement.

Florure d'isobutyle (en collaboration avec M. Meslans). — Ce composé se liquéfie à la pression ordinaire à la température de + 16°. A l'état gazeux, il brûle avec facilité au contact d'une flamme, en fournissant un abondant dépôt de noir de fumée et des vapeurs d'acide fluorhydrique. Parfaitement sec, il n'attaque pas le verre. Sa densité, prise à 21°, est de 2,58; la densité théorique serait 2,66. Il est très soluble dans les différents alcools et dans les autres éthers.

Au-dessous de + 16°, c'est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur peu agréable, n'attaquant pas le verre sec et dissolvant en petite quantité le soufre et le phosphore, et avec facilité l'iode et le brome.

En résumé, on voit que cette réaction du fluorure d'argent sur les iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle peut fournir avec facilité les éthers fluorés. Bien que les conditions d'éthérification des alcools par l'acide fluorhydrique semblent être différentes de celles fournies par les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, les propriétés générales des éthers fluorés sont comparables le plus souvent à celles des éthers chlorés. Ces éthers sont doués d'une stabilité très grande; ils se saponifient plus difficilement que les éthers chlorés. Enfin jusqu'au fluorure de butyle, ces corps sont gazeux; le fluor, en se substituant au chlore dans la molécule, abaisse donc, et de beaucoup, le point d'ébullition.

Cette propriété nous apporte un nouvel appui pour placer le fluor en tête des métalloïdes de la famille du chlore.

SUR UN BIFLUORHYDRATE ET SUR UN TRIFLUORHYDRATE DE FLUORURE DE POTASSIUM.

On sait que l'acide chlorhydrique ne produit que difficilement des chlorhydrates de chlorures, tandis que l'acide fluorhydrique peut se combiner aisément avec les fluorures neutres pour fournir des fluorhydrates de formule générale MFl, HFl.

Ces composés renfermant 1 équivalent d'acide fluorhydrique ne sont pas les seuls qu'il soit possible d'obtenir, du moins avec les métaux alcalins.

Lorsque, dans de l'acide fluorhydrique anhydre, on projette du fluorhydrate de fluorure de potassium, ce dernier disparaît avec rapidité et le liquide s'échauffe. Si l'on refroidit ensuite le mélange à — 23°, une partie cristallise, et les cristaux blancs ainsi obtenus répondent à la formule KFl, 3HFl. D'ailleurs, il est facile d'obtenir ce composé en prenant les poids de fluorhydrate et d'acide correspondant à la formule précédente.

Ces cristaux attirent l'humidité avec une grande énergie et émettent d'une façon constante des vapeurs d'acide fluorhydrique dans l'air humide. Mis au contact de l'eau, ils se dissolvent rapidement et se décomposent en acide et fluorure en produisant un froid assez intense. Chauffés, ils se dédoublent en acide fluorhydrique et en fluorure de potassium.

Maintenu en fusion à la température de 100°, ce sel ne réagit pas sur le silicium cristallisé; mais, chauffé brusquement, un semblable mélange devient incandescent et produit un violent dégagement de fluorure de silicium.

En variant les proportions de fluorhydrate et d'acide, on peut obtenir, de même, le composé

KFl, 2HFl,

qui est liquide à la température de 105° et qui donne à froid une masse cristalline dont les propriétés sont analogues à celles du corps précédent.

On a vérifié au moyen de titrages les formules énoncées ci-dessus.

Ces deux composés doivent être considérés comme analogues aux chlorhydrates de chlorures alcalins de M. Berthelot ou aux sels ammoniacaux à plusieurs équivalents d'ammoniaque étudiés par M. Troost. Cependant nous ferons remarquer que ce trifluorhydrate possède une certaine stabilité. L'expérience suivante le démontre suffisamment. Si l'on vient à maintenir dans le vide le composé KFl, 3HFl, le manomètre, dans l'espace de douze

heures, ne baisse à la température de 15° que de $0^m,01$. Dans l'air sec, la décomposition est donc très lente. Il n'en est plus de même en présence de l'humidité, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Enfin, je rappellerai que, dans la préparation du fluor par l'électrolyse, j'ai attribué à la formation de ces composés solides la conservation de l'appareil en platine et la marche régulière de l'expérience. C'est d'ailleurs l'étude de cette électrolyse qui m'a conduit à la découverte de ces combinaisons.

PROPRIÉTÉS ANESTHÉSIQUES DES ÉTHERS FLUORÉS.

L'action du fluorure d'éthyle sur les animaux semble être différente de celle du chlorure d'éthyle. On sait que ce dernier corps a été indiqué dès 1831, par Hérat et de Lens, comme pouvant produire l'anesthésie, et qu'il a été employé par Steffen, en 1878, une vingtaine de fois pour amener l'anesthésie chez l'homme. Nous devons ajouter que l'emploi du chlorure d'éthyle n'a jamais été très important; on lui a reproché de produire parfois des convulsions et l'arrêt de la respiration. Nous avons pensé cependant qu'il était utile, au point de vue chimique, de comparer l'action du chlorure et du fluorure d'éthyle.

Tandis que le chlorure d'éthyle produit facilement l'anesthésie, le fluorure d'éthyle donne sur les animaux une première période d'excitation, et, si la proportion du gaz devient un peu forte, la mort s'ensuit. Lorsque la dose n'atteint pas 6 à 7 pour 100, l'animal peut être retiré de la cloche sans présenter autre chose que de l'agitation et quelques phénomènes de paraplégie. D'après ces expériences, le fluorure d'éthyle ne paraît pas posséder de propriétés anesthésiques. Cependant, chez un lapin auquel nous avions fait respirer, au moyen d'une muselière, un mélange d'air et de fluorure d'éthyle, on a pu, pendant quelques instants très courts, toucher la cornée avec un fragment d'allumette sans produire le mouvement des paupières. L'animal rendu à lui-même a continué à se bien porter, tout en présentant, pendant plusieurs jours, une très grande agitation.

Le gaz fluorure de méthyle nous a fourni des résultats identiques que nous avons pu comparer aux expériences si nettes de MM. Regnauld et Villejean sur l'anesthésie produite par le chlorure de méthyle.

En résumé, si les fluorures d'éthyle et de méthyle ont des propriétés anesthésiques, la zone maniable doit être très peu étendue et, si la quantité augmente, ces gaz deviennent très rapidement toxiques.

ÉTUDE DE LA FLUORINE DE QUINCIÉ.

(En collaboration avec M. Henri Becquerel.)

La fluorine qui a servi à nos expériences provient de Quincié, près Villefranche (Rhône). Cet échantillon appartient à la collection du Muséum d'Histoire naturelle, et nous devons les fragments qui ont servi à nos recherches à la bienveillance de M. des Cloizeaux, auquel nous sommes heureux d'adresser tous nos remerciements.

Cette fluorine se présente en masse, d'un violet foncé, formé d'un amas de cristaux enchevêtrés et traversés par quelques veines rougeâtres qui, sur certains points, présentent une apparence ocreuse.

Lorsque cette fluorine est concassée, elle dégage une odeur pénétrante qui rappelle celle de l'ozone, mais qui se rapproche aussi de celle du fluor. Broyée au mortier d'agate, elle fournit un gaz qui réagit de suite sur le papier ozonométrique. Un petit fragment, mouillé par une solution très étendue d'iodure de potassium et d'empois d'amidon et examiné au microscope, laisse dégager, lorsqu'on l'écrase, des bulles gazeuses. Autour de chaque bulle, il se forme une coloration bleue intense, due à l'action de l'iode mis en liberté sur l'empois d'amidon.

Broyée avec du chlorure de sodium bien sec, cette fluorine fournit un dégagement très net de chlore. Un fragment de la même fluorine, broyé isolément, ne produit pas, dans les mêmes conditions de dégagement, de chlore appréciable aux réactifs.

Cette fluorine, chauffée au-dessus du rouge sombre, décrépite, perd sa couleur, devient ocreuse, et refroidie, puis broyée au mortier d'agate, ne fournit plus trace d'ozone. Mais si, au contraire, cette fluorine n'est portée qu'à 250° pendant une heure, température largement suffisante pour détruire l'ozone, elle produit encore, par son broyage, une réaction intense sur le papier ozonométrique. Ce fait nous semble bien démontrer que l'ozone n'est pas inclus dans le minéral, mais qu'il est produit par une réaction secondaire.

Nous ajouterons que la fluorine de Quincié, séchée, puis broyée avec du silicium porphyrisé, fournit un léger dégagement de fluorure de silicium.

De l'ensemble des expériences entreprises sur ce sujet, nous concluons :

1° Que la fluorine de Quincié renferme un gaz occlus que l'on voit se dégager lorsqu'on en brise des fragments sous le microscope;

2° Que toutes les réactions fournies par la fluorine de Quincié peuvent s'expliquer simplement par la présence d'une petite quantité de fluor libre dans le gaz occlus.

CHALEUR DE COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE.

(En collaboration avec M. Berthelot.)

La chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène est l'une des données fondamentales de la Chimie; elle permet de déduire des données actuellement connues la chaleur de formation des autres composés fluorés. Nous avons réussi à la mesurer, en surmontant de très grandes difficultés expérimentales. Nous nous contentons de donner ici le chiffre obtenu dans ces expériences :

$H + F$ gaz $= HF$ gaz........................ $+37^{cal},6$
$H + F$ eau $= HF$ dissous.................... $+49^{cal},4$

FLUORURES DE PLATINE.

Nous avons obtenu par union directe du fluor et du platine les deux composés fluorés correspondant au chlorure. Le bifluorure qui s'obtient entre 400° et 500° se décompose vers 600° à 700° en fluor gazeux et en platine très bien cristallisé.

FLUORURES DE CARBONE.

On sait depuis longtemps qu'il est impossible d'unir le chlore au carbone par synthèse directe; même sous l'action d'un arc électrique puissant, Humphry Davy n'avait pu obtenir aucune combinaison. Le fluor, au contraire, peut s'unir au carbone directement, et je vais démontrer que cette réaction est une de celles qui différencient le plus nettement les nombreuses variétés de carbone.

Si l'on place dans un courant assez abondant de fluor pur du noir de fumée sec et froid, non calciné, purifié des carbures qu'il peut contenir par le pétrole et par l'alcool bouillant, il y a incandescence instantanée. La combinaison se produit avec énergie et toute la masse est portée au rouge.

Le charbon de bois léger, placé dans les mêmes conditions, peut aussi

prendre feu spontanément. Ce carbone semble d'abord condenser du fluor; puis, tout à coup, l'incandescence se produit avec projection de brillantes étincelles. Si la densité du charbon est plus grande et s'il n'y a pas de poussière à sa surface, il est nécessaire d'élever sa température de 50° ou de 100° pour que l'incandescence se produise. Une fois déterminée en un point, elle se propage avec rapidité.

Le graphite de la fonte a besoin, pour s'unir au fluor, d'être porté à une température inférieure à celle du rouge sombre.

Le graphite de Ceylan, purifié par la potasse fondue, ne prend feu qu'à une température un peu supérieure.

Le charbon de cornue ne brûle que lorsqu'il est porté au rouge.

Enfin le diamant, maintenu au rouge dans la flamme d'un bec Bunsen, ne change pas de poids dans un courant de gaz fluor.

Ces expériences établissent donc une démarcation bien nette entre les différents états de polymérisation du carbone.

Si l'on cherche maintenant à étudier les corps obtenus dans cette combinaison du charbon avec le fluor, on reconnaît rapidement que les différentes variétés de carbone brûlées dans le fluor fournissent un corps gazeux. Suivant les conditions dans lesquelles on opère, les propriétés du gaz obtenu peuvent se modifier profondément. En réalité, on se trouve le plus souvent en présence d'un mélange de fluorures de carbone.

Parmi ces derniers, il est facile de caractériser deux gaz : l'un liquéfiable à $+10°$ sous la pression de 20 atmosphères et non absorbable par la potasse alcoolique; l'autre liquéfiable vers $-15°$ à la pression ordinaire et absorbable par la potasse alcoolique.

Ce dernier gaz est le tétrafluorure de carbone dont nous avons fait une étude complète et qui peut s'obtenir :

1° Par l'action du fluor à basse température sur le carbone;

2° Par l'action du fluor sur le tétrachlorure de carbone;

3° Par l'action du fluor sur le chloroforme;

4° En faisant arriver un courant de fluor dans le gaz formène;

5° Par l'action du fluorure d'argent sur le tétrachlorure de carbone dans un appareil en métal.

ÉQUIVALENT DU FLUOR.

L'équivalent ou le poids atomique du fluor a été déterminé par Berzélius, par Louyet, par Fremy et par Dumas.

Pour ses déterminations Louyet a préparé des fluorures alcalins et des fluorures alcalino-terreux amorphes qui l'ont conduit au nombre 18,99, nombre très voisin de 19 donné par Dumas en 1859.

M. Fremy, dans son important Mémoire *Sur les composés du fluor*, a déduit, de nombreuses analyses de fluorures métalliques, que l'équivalent du fluor était voisin de 18,85, chiffre indiqué précédemment par Berzélius.

Berzélius et Dumas se sont servis principalement d'échantillons minéralogiques de fluorure de calcium aussi pur que possible. On peut toujours craindre, en employant cette méthode, que la fluorine rencontrée dans la nature ne contienne une petite quantité de silice ou de phosphore, ainsi que l'ont démontré Berzélius et Louyet. Nous avons pensé qu'il serait utile de reprendre cette détermination au moyen de fluorine nettement cristallisée, préparée synthétiquement. D'autres considérations relatives à la densité de différents composés gazeux fluorés nous ont amené aussi à reprendre la détermination de l'équivalent du fluor.

Dans ces expériences, nous avons toujours décomposé, par un excès d'acide sulfurique ajouté à plusieurs reprises, un poids déterminé de fluorure de sodium, de calcium ou de baryum. Cette décomposition se faisait dans un petit alambic en platine, afin d'éviter les projections et les pertes de matière; on prenait toutes les précautions nécessaires à la pesée d'un semblable appareil. Des expériences préliminaires avaient indiqué dans quelles conditions la décomposition des fluorures était complète.

Cinq expériences ont été faites avec du fluorure de sodium purifié avec le plus grand soin. Elles ont fourni des chiffres qui oscillaient entre 19,04 et 19,08, en prenant pour équivalent du sodium 23,05 (Stas), du soufre 16,037 (Stas), et de l'oxygène 8 (Dumas).

Le fluorure de calcium cristallisé, préparé dans un grand état de pureté, a été décomposé dans les mêmes conditions par l'acide sulfurique. Quatre expériences tout à fait comparables nous ont donné des chiffres qui nous ont conduit à regarder l'équivalent du fluor comme compris entre 10,02 et 19,08.

La décomposition du fluorure de baryum par l'acide sulfurique a produit dans cinq expériences des chiffres qui ont varié entre 19,05 et 19,09.

De ces trois séries de déterminations, nous croyons pouvoir conclure que l'équivalent du fluor est très voisin de 19; d'après les expériences faites sur le fluorure de sodium et le fluorure de calcium, expériences que nous regardons comme plus exactes que celles faites avec le fluorure de baryum, l'équivalent du fluor serait de 19,05.

TRIIODURE DE BORE.

Ce corps, qui n'avait pas encore été obtenu, peut se préparer dans différentes circonstances, mais surtout par l'action de l'acide iodhydrique gazeux sur le bore amorphe de Deville et Wœhler.

Le bore amorphe est séché à 200°, au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène. Lorsqu'il est bien refroidi, on le place dans un tube de verre que l'on fait traverser par un courant de gaz acide iodhydrique séché avec soin sur l'iodure de calcium poreux. Le tube de verre, disposé sur une grille à analyse, est maintenu à une température voisine de son point de ramollissement. Au début de l'expérience, il se produit une petite quantité de vapeurs d'iode qu'on laisse perdre, puis, dans une allonge bien sèche disposée à l'extrémité du tube, on recueille bientôt un produit cristallisé en grandes lamelles de couleur foncée.

Le corps ainsi préparé possède une belle couleur rouge pourpre. Cette coloration tient à une petite quantité d'iode, car, si l'on reprend ces cristaux par le sulfure de carbone, dans lequel ils sont solubles, on obtient un liquide qui, après agitation avec du mercure, est tout à fait incolore. Ce sulfure de carbone, évaporé rapidement dans un tube de verre, fournit des lamelles nacrées, transparentes et bien cristallisées.

Le triiodure de bore fond à 43°, 5 et entre en ébullition à 210°. Au contact de l'eau, il produit le bruit d'un fer rouge en donnant de l'acide borique et de l'acide iodhydrique. Avec le soufre et le phosphore, il réagit de suite. Le chlore et le brome le décomposent; il fournit des combinaisons cristallisées avec le chloroforme, les alcools, les éthers et les ammoniaques composées.

Avec l'alcool éthylique en particulier, il se fait un dédoublement très net en acide borique trihydraté et iodure d'éthyle.

Ce nouveau composé fournit donc des réactions très énergiques.

OXYDES MÉTALLIQUES DE LA FAMILLE DU FER.

J'ai commencé par démontrer dans ces recherches que la poudre appelée *fer pyrophorique*, que l'on obtient en réduisant au rouge du sesquioxyde de fer, ne contenait que de très petites quantités de fer métallique. Si l'on

a soin de préparer ce pyrophore en calcinant avec précaution l'oxalate ferreux, il reste une poudre ne renfermant pas trace de fer, ayant la composition d'un protoxyde, et qui, projetée dans l'air, fournit une gerbe de brillantes étincelles. Le composé obtenu dans ces conditions est un corps pulvérulent, d'un noir d'ivoire, ayant une telle affinité pour l'oxygène que, s'il se trouve en contact avec ce gaz, la combinaison se produit avec incandescence. Le résidu de la combustion est du sesquioxyde de fer. La température de cette réaction est assez élevée pour qu'une partie du sesquioxyde de fer soit ramenée à l'état d'oxyde magnétique, dont certaines parcelles peuvent être fondues et donner des globules analogues à ceux que l'on rencontre dans l'air ou que l'on obtient par la combustion du fer dans l'oxygène.

Si l'on met le protoxyde de fer pyrophorique bien préparé au contact d'acide nitrique monohydraté, l'oxydation est telle qu'il y a encore incandescence.

Il n'est point pyrophorique dans le protoxyde ni dans le bioxyde d'azote à la température ordinaire; mais, si l'on chauffe légèrement, l'incandescence se produit et il se forme du sesquioxyde de fer. Il déplace rapidement l'ammoniaque de ses combinaisons.

Pour passer à un état supérieur d'oxydation, le protoxyde de fer pyrophorique décompose l'eau, lentement à la température ordinaire, un peu plus rapidement à 100°. Pour mettre cette décomposition en évidence à froid, on place le pyrophore dans un tube à essai rempli d'eau bouillie, fermé par un bouchon traversé par un tube très court, presque capillaire, et retourné sur un verre rempli d'eau. L'hydrogène monte à la partie supérieure de l'appareil, et un volume d'eau correspondant sort par le petit tube.

On peut démontrer la décomposition de l'eau à 100° par le protoxyde de fer pyrophorique en distillant plusieurs fois un mélange d'eau et de nitrobenzine sur cet oxyde. Il se forme de l'aniline.

Ce protoxyde de fer reste pyrophorique après avoir été maintenu pendant douze heures, à froid ou à la température de 440°, dans un courant de gaz azote pur et parfaitement sec.

Cette variété de protoxyde de fer est donc différente de celle obtenue par M. Debray, et du protoxyde obtenu par M. Tissandier. Les propriétés plus ou moins accusées de ces composés doivent les faire regarder comme des variétés allotropiques analogues aux différents sesquioxydes de fer étudiés par Malagutti et Regnault.

Pour bien démontrer, du reste, que les propriétés de ces deux espèces de

protoxyde de fer ne dépendent que de la température à laquelle elles sont obtenues, il suffit de prendre la variété pyrophorique, celle qui peut être produite à 500°, et de la porter dans un courant d'azote bien pur à la température de fusion de l'argent, à 1000°. Dans ces conditions, ce protoxyde perd ses propriétés et prend celles de l'oxyde de M. Debray.

A la suite de ces recherches, j'ai démontré que l'on pouvait obtenir de même, et par plusieurs procédés, une variété allotropique d'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4, dont les propriétés sont différentes de celles de l'oxyde magnétique obtenu à haute température.

L'oxyde obtenu à 350° est noir, attirable à l'aimant, d'une densité de 4,86; il est très attaquable par l'acide azotique concentré et, chauffé sur la lame de platine, il donne du sesquioxyde de fer. L'oxyde magnétique obtenu à haute température par la calcination au contact de l'air du sesquioxyde de fer est noir, magnétique; il a une densité de 5 à 5,09; il est presque inattaquable par l'acide azotique concentré bouillant, et, chauffé sur la lame de platine, il ne se transforme pas en sesquioxyde : c'est l'oxyde stable aux hautes températures; c'est celui qui se rencontre dans les poussières abandonnées par les météorites dans l'atmosphère.

Nous avons établi l'existence de ces deux variétés d'oxyde de fer par de nombreuses analyses et par l'étude de leurs propriétés; de plus, nous avons pu passer de la variété pyrophorique de protoxyde de fer à la variété la moins stable d'oxyde magnétique.

Nous ne pouvons relater toutes les expériences consignées dans ce Mémoire, mais nous avons établi nettement que, si l'on réduit par l'hydrogène sec du sesquioxyde de fer, on obtient successivement, en élevant avec précaution la température, les différents oxydes du fer avant d'arriver à une réduction complète, c'est-à-dire au fer métallique.

Si le métal préparé par réduction n'a pas été porté à une température supérieure à 440°, il possède bien, ainsi que l'ont démontré MM. Troost et Hautefeuille, la propriété d'être pyrophorique. La réduction par l'oxyde de carbone a été identique; le sesquioxyde de fer Fe^2O^3, chauffé dans une atmosphère d'oxyde de carbone, a commencé par perdre de l'oxygène, et il s'est formé l'oxyde magnétique Fe^3O^4; en chauffant davantage, cet oxyde s'est réduit et a donné du protoxyde FeO; enfin, par une nouvelle élévation de température, ce dernier composé s'est réduit complètement, a perdu tout son oxygène et l'on est arrivé au métal.

On voit donc qu'il y a deux moyens d'obtenir une poudre pyrophorique en réduisant le sesquioxyde de fer par l'hydrogène : ou bien l'on peut pous-

ser la réduction jusqu'à n'avoir plus que du fer métallique; mais, dans ces conditions, la température ne doit pas beaucoup dépasser 440°, et l'expérience demande plusieurs heures; ou bien l'on peut s'arrêter au protoxyde de fer, et, la température étant de 500° à 600°, l'expérience se fait en dix ou quinze minutes.

Dans la préparation classique du pyrophore de Magnus, on obtient un mélange d'oxyde magnétique, de protoxyde de fer et de fer réduit. C'est à l'affinité du protoxyde de fer pour l'oxygène que le mélange doit d'être pyrophorique.

Ces études ont été étendues aux oxydes de manganèse, de chrome, de cobalt et de nickel. Elles nous ont permis de classer ces différents métaux et d'établir les résultats suivants :

1. Les métaux de la famille du fer se groupent dans l'ordre suivant : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

2. Lorsque l'on réduit un peroxyde par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, on obtient, pour une suite de températures successives, les différents oxydes intermédiaires entre le peroxyde et le corps stable dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone à la température de la réduction.

3. Les propriétés des oxydes ainsi obtenus diffèrent, en général, de celles des oxydes préparés par les autres procédés. C'est ainsi que l'on peut préparer, par réduction, un protoxyde de manganèse pyrophorique à 140° et un protoxyde de nickel s'oxydant au contact de l'air et à la température ordinaire.

4. Il existe deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique et deux variétés allotropiques de protoxyde de fer.

SUR LE FER RÉDUIT PAR L'HYDROGÈNE.

Ces recherches m'ont amené à étudier un médicament ferrugineux assez employé : le fer réduit par l'hydrogène. Si, dans sa préparation, le courant d'hydrogène n'est pas rapide et absolument sec et si la température, bien qu'élevée, n'est pas uniforme, on obtient un mélange de fer, de protoxyde de fer et d'oxyde magnétique. C'est ce qui arrive pour la plupart des fers réduits du commerce.

Le fer réduit bien préparé a une teinte d'un gris de fer; il doit être en poudre impalpable. Celui qui n'est pas complètement réduit présente la teinte noire de l'oxyde magnétique ou du protoxyde et laisse un résidu lorsqu'on l'attaque par les acides étendus.

Ayant analysé une vingtaine d'échantillons commerciaux, j'ai reconnu que la teneur en fer, au lieu d'être de 100 pour 100, variait entre 72 et 90 pour 100. La plupart avaient une teinte noire; quelques-uns présentaient un ton ocreux, soit qu'ils aient été retirés encore chauds de l'appareil et qu'ils aient repris une certaine quantité d'oxygène, soit qu'on les ait laissés à l'humidité.

Presque tous les échantillons que j'ai examinés renfermaient du soufre; cinq contenaient de l'arsenic. Ces impuretés viennent certainement de l'acide sulfurique qui réagissait sur le zinc pour produire l'hydrogène. On doit toujours avoir soin, dans cette préparation, de purifier le gaz hydrogène en le faisant passer dans un tube rempli de tournure de cuivre maintenue au rouge. Je dois aussi ajouter que quelques fers réduits renferment de petites quantités de silice, de cuivre et de sels solubles dans l'eau.

RECHERCHES SUR LES AMALGAMES.

Schœnbein a conseillé, pour faire l'amalgame de manganèse, d'agiter vivement une solution de chlorure de manganèse avec de l'amalgame de sodium; mais, en employant cette méthode, on a toujours la crainte de laisser un peu de métal alcalin dans l'amalgame, métal qui se retrouverait dans le manganèse après la distillation dans le courant d'hydrogène. J'ai donc pensé qu'il était préférable d'obtenir cet amalgame par voie électrolytique.

J'ai décomposé par la pile une solution concentrée de protochlorure de manganèse, en présence d'une électrode négative en mercure. Il se dégage du chlore et l'amalgame se forme. Il y a en même temps décomposition de l'eau, et l'hydrogène se dégage à la surface du mercure. Le chlore se combine à une portion de l'oxygène mis en liberté et forme de l'acide hypochloreux, qui fait passer une partie du protochlorure de manganèse à l'état de sesquichlorure. La liqueur devient marron foncé.

Pour avoir une électrode de mercure d'une grande surface, on a placé au fond d'un verre de Bohême une petite couche de mercure, dans laquelle venait plonger le pôle négatif de trois éléments à bichromate réunis en

série. Au-dessus du mercure se trouvait la solution concentrée de protochlorure, dans laquelle trempait une lame de platine servant d'électrode positive.

J'obtenais, dans les conditions où je m'étais placé, des amalgames moins riches que ceux préparés par l'amalgame de sodium. Cela tenait, ainsi que je l'ai démontré, à ce que, en même temps que le courant de la pile décomposait le chlorure, l'amalgame formé réagissait sur les liquides au contact desquels il se trouvait, produisant par sa décomposition un courant inverse qui venait détruire le premier.

J'ai placé, par exemple, une solution de protochlorure de manganèse dans mon verre de Bohême; j'ai fait passer le courant pendant une demi-heure; un galvanomètre se trouvait dans le circuit. Au bout de ce temps, j'ai supprimé la pile en réunissant les deux fils, j'ai dépolarisé les électrodes et je les ai replacées comme précédemment. Le galvanomètre accusait alors un courant assez intense, inverse du précédent, et, comme l'intensité change et augmente au fur et à mesure que l'amalgame se concentre, il est probable qu'avec une pile donnée, regardée comme constante, on ne pourrait former qu'un amalgame à proportions déterminées.

Avec un courant provenant de vingt éléments Bunsen, j'ai obtenu des aiguilles d'un amalgame de manganèse cristallisé, qui, séparées tant bien que mal du mercure en excès qui les mouillait, renfermaient 4 pour 100 de manganèse environ.

En distillant cet amalgame dans un courant d'hydrogène bien pur, à la température d'ébullition du soufre (440°), on obtient une masse légère, très poreuse, se réduisant en poudre sous le doigt, d'une couleur gris noirâtre : c'est du manganèse pulvérulent. La propriété caractéristique de ce corps est d'être très facilement oxydable. Si l'on a soin de ne dépasser que de très peu la température d'ébullition du mercure, on peut obtenir une poudre d'un gris noir, présentant quelques parcelles qui deviennent incandescentes au contact de l'air. On obtient ainsi du manganèse pyrophorique.

J'ai préparé l'amalgame de chrome en faisant réagir le chlorure, le bromure ou l'iodure de chrome sur l'amalgame de sodium. L'amalgame semble plus concentré lorsqu'on emploie le protoiodure. Pour être certain qu'il ne reste pas de sodium dans le produit obtenu, on maintient l'amalgame pendant une heure environ dans l'eau bouillante, en agitant de loin en loin.

Cet amalgame est liquide; moins fluide que le mercure, il se recouvre à l'air d'une couche noire d'oxyde. Il se décompose lentement en présence de l'air sec, plus rapidement en présence de l'eau.

Chauffé à une température supérieure à 350°, dans un courant d'hydrogène, il laisse comme résidu du chrome métallique, se présentant sous l'aspect d'une substance noire, amorphe, très peu agglutinée, qui, chauffée au rouge sombre sur la lame de platine, devient tout à coup incandescente en se transformant en sesquioxyde de chrome vert. Si l'on a soin de n'élever la température qu'à 350° ou 355° au moment de la distillation, le métal prend feu au contact de l'air lorsqu'on le retire du tube encore un peu chaud.

Le métal ainsi obtenu est inattaquable par l'acide sulfurique concentré bouillant, mais il se dissout dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide azotique monohydraté contenant des vapeurs d'hypoazotide. L'acide chlorhydrique l'attaque assez lentement à chaud, en dégageant de l'hydrogène. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il donne des étincelles brillantes, devient incandescent en courant sur la surface du liquide comme un globule de sodium sur l'eau. Chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique sec, il se transforme en sesquioxyde de chrome.

En résumé, le chrome obtenu par cette méthode est plus oxydable que celui préparé par Henri Sainte-Claire Deville. Ce savant, en réduisant l'oxyde de chrome par le charbon, a obtenu un métal « attaqué très facilement à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique, à peine par l'acide sulfurique dilué et pas du tout par l'acide azotique, soit faible, soit concentré ».

J'ai obtenu de même, par voie électrolytique, les amalgames de nickel et de cobalt. Ces corps, d'un aspect pâteux, sont peu stables; ils s'oxydent assez rapidement au contact de l'eau, et l'on peut remarquer alors, pour l'amalgame de cobalt, par exemple, que les parties qui se trouvent au fond du tube en contact du verre mouillé, mais séparées de l'air atmosphérique, donnent de l'hydrate de protoxyde de cobalt, tandis que les parties touchant l'eau aérée se recouvrent d'un oxyde supérieur noir. Regnault a démontré que ces corps se forment avec absorption de chaleur : ils rentrent donc dans la classe des corps endothermiques de M. Berthelot.

OXYDES DE CHROME.

On sait que le sesquioxyde de chrome est stable dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone aux plus hautes températures que nous puissions produire. Il est donc impossible de préparer les différents com-

posés oxygénés de ce métal par la réduction de l'oxyde Cr^2O^3; mais, si l'on étudie les propriétés de ce sesquioxyde Cr^2O^3, on trouve pour ce composé, suivant la température à laquelle il a été obtenu, des différences bien plus profondes que celles que nous avons rencontrées pour les diverses variétés d'oxyde de fer.

Lorsque l'on maintient l'hydrate de sesquioxyde de chrome vers le rouge sombre dans un courant de gaz inerte sec, azote ou acide carbonique, il perd son eau d'hydratation et l'on obtient du sesquioxyde de chrome anhydre. Si l'on chauffe davantage ce sesquioxyde, on sait qu'il devient tout à coup incandescent et qu'à partir de ce moment il est plus difficilement attaquable par les acides.

En plaçant du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un tube de verre maintenu à la température constante de 440° [1] et traversé par un courant d'hydrogène sulfuré, de chlore sec, de vapeurs de brome ou d'oxygène, on n'observe, après plusieurs heures d'expérience, aucune variation dans l'état de la poudre employée. La composition et l'aspect du sesquioxyde n'ont en rien changé.

Vient-on à répéter la même expérience sur le sesquioxyde de chrome non calciné, le résultat est tout différent. Avec l'hydrogène sulfuré, on obtient un sulfure de formule Cr^2S^3, très difficilement attaquable par les acides, sauf par l'acide azotique et l'eau régale.

Avec l'oxygène sec ou saturé de vapeur d'eau, il se forme une poudre grise, de poids constant, dont la composition rappelle celle du bioxyde CrO^2.

Cette matière est d'un gris foncé; par la calcination, elle dégage de l'oxygène et reproduit le sesquioxyde Cr^2O^3. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique ou un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, elle dégage du chlore. Ce caractère la rapproche bien du bioxyde de manganèse MnO^2. Chauffée à l'abri de l'air, avec de la potasse caustique, elle donne du chromate de potasse et du sesquioxyde de chrome.

Si nous faisons passer à 440° un courant de chlore parfaitement sec sur du sesquioxyde de chrome anhydre, mais non calciné, l'oxyde est attaqué; le sesquioxyde est partiellement transformé en sesquichlorure de chrome. La transformation n'est complète que si l'on enlève par des lavages à l'eau

---

[1] Ces expériences, faites à la température de 440°, ont été disposées dans les bouteilles à soufre employées par MM. Deville et Troost dans leurs recherches sur les densités de vapeur.

additionnée de protochlorure le sesquichlorure qui s'est formé et qui, en recouvrant l'oxyde, rend beaucoup plus lente une attaque ultérieure.

En résumé, cette réaction du chlore, de l'oxygène et de l'hydrogène sulfuré agissant à la température de 440°, différencie donc profondément les deux variétés allotropiques de sesquioxyde de chrome.

En poursuivant ces recherches, nous avons été amené à étudier certaines conditions de formation de l'acide chlorochromique CrO^2Cl.

Si, au lieu d'employer du chlore sec, on fait agir à 440° sur l'oxyde de chrome anhydre non calciné un courant de chlore saturé de vapeur d'eau à une température de 8° ou 10°, des vapeurs d'acide chlorochromique se produisent avec abondance. Une assez grande quantité de chrome est ainsi entraînée à l'état de combinaison volatile. La poudre marron, résidu de cette opération, lavée, séchée avec soin et placée dans les mêmes conditions, fournit de nouveau de l'acide chlorochromique. En faisant barboter le chlore dans de l'eau portée à la température de 20°, on n'obtient qu'une très petite quantité d'oxychlorure CrO^2Cl, bien que le sesquioxyde soit encore attaqué.

Lorsque l'on fait agir ce même courant de chlore saturé d'eau à 10° sur du sesquichlorure de chrome maintenu à 440°, il se forme encore de l'acide chlorochromique. Au contraire, un gaz inerte comme l'acide carbonique, saturé de vapeur d'eau à 10°, passant sur du sesquichlorure de chrome à 440°, ne produit pas de vapeurs rouges.

Sous l'action du chlore sec, le sesquioxyde de chrome anhydre qui n'a pas subi le phénomène d'incandescence, qui le rend difficilement attaquable par les acides, se transforme en sesquichlorure de chrome, ainsi que nous l'avons dit précédemment; mais, s'il se trouve alors à 440°, soit dans le courant de chlore, soit dans l'oxyde, une certaine quantité d'eau, cette eau sera décomposée, et il se produira de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorochromique [1].

L'oxygène nécessaire à la formation de l'acide chlorochromique provient donc de la décomposition de la vapeur d'eau par le chlore à 440°. Chaque fois qu'à cette température l'oxygène et le sesquichlorure de chrome se trouveront en présence, l'oxychlorure CrO^2Cl tendra à se former. On obtient en effet des vapeurs rouges en faisant passer, à la température

---

[1] La vapeur d'eau ne devra se trouver qu'en petite quantité en présence du sesquioxyde de chrome et de l'acide chlorochromique, un excès de cette vapeur détruisant l'oxychlorure formé.

d'ébullition du soufre, un courant d'oxygène sec sur du sesquichlorure Cr^2Cl^3.

Si l'on arrête l'action du chlore humide sur le sesquioxyde de chrome non calciné au moment où se dégagent d'abondantes vapeurs rouges, et que l'on ait soin de chasser l'excès de chlore par un courant longtemps maintenu d'acide carbonique pur et sec, on obtient, en place du sesquioxyde, une poudre brune dont la composition se rapproche des oxychlorures de Möberg. Ce corps est un produit intermédiaire moins oxydé que l'acide chlorochromique et décomposable par l'eau.

Cette formation d'acide chlorochromique semble assez curieuse, puisque, à cette température de 440°, la réaction est inverse de ce qu'elle serait au rouge vif. On sait, en effet, que, si l'on fait passer dans un tube de porcelaine fortement chauffé des vapeurs d'acide chlorochromique, ce dernier corps, par sa décomposition, fournit du chlore et du sesquioxyde de chrome cristallisé.

SULFURES ET SÉLÉNIURES DE CHROME.

Le protosulfure de chrome a été obtenu en maintenant le protochlorure de chrome dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré à la température de 440°. Ce composé conserve l'aspect micacé du protochlorure et se transforme facilement, dans un courant de chlore à chaud, en sesquichlorure.

Le protoséléniure se prépare dans les mêmes conditions, en remplaçant l'hydrogène sulfuré par l'hydrogène sélénié.

Le sesquisulfure de chrome a été obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré à 440° sur le sesquioxyde de chrome anhydre non calciné.

Enfin le sesquiséléniure a pu être préparé par l'action de vapeurs de sélénium entraînées par un courant d'azote, agissant sur ce sesquioxyde de chrome.

SELS DE PROTOXYDE DE CHROME.

Tandis que les combinaisons produites par les deux oxydes de chrome Cr^2O^3 et CrO^3 ont été l'objet de nombreux travaux, l'étude des composés formés par le protoxyde CrO a été plus négligée. Les travaux antérieurs se résument en deux recherches entreprises vers la même époque : l'une, en France, par Peligot; l'autre, en Allemagne, par Möberg. La difficulté de préparation de ces combinaisons salines, qui, au contact de l'air,

se transforment bien plus rapidement que les sels ferreux en sels de sesquioxyde, a été cause, sans doute, du petit nombre de recherches entreprises sur ce sujet. J'ai pensé qu'il était intéressant de reprendre cette étude pour reconnaître si, par l'ensemble de ses propriétés et de ses combinaisons, le chrome doit être placé en tête du groupe des métaux de la famille du fer.

J'ai commencé par indiquer un nouveau procédé de préparation du protochlorure de chrome anhydre, que l'on peut obtenir avec facilité en chauffant un mélange de sesquichlorure de chrome, et de chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai préparé ensuite, en me servant de la méthode de réduction d'une solution acide de sesquichlorure par le zinc, un chlorure hydraté à 6 équivalents d'eau.

Après avoir préparé et étudié le protobromure et le protoiodure, j'ai obtenu, le premier, le sulfate de protoxyde de chrome, sel bien cristallisé, qui, à l'abri de l'oxygène, se présente en beaux cristaux bleus rappelant la couleur du sulfate de cuivre. Ce composé a pu être préparé avec des quantités variables d'eau de cristallisation, et l'analyse des différents échantillons nous a démontré l'existence de deux sulfates, l'un monohydraté et l'autre à 7 équivalents d'eau.

Le sulfate chromeux est un réducteur énergique. Aussitôt que ce sel se trouve en présence de l'oxygène, il l'absorbe avec rapidité. En même temps sa température s'élève et il se transforme en une bouillie verdâtre. Sa faculté réductrice est telle, que, si l'on abandonne pendant quelques jours le sulfate de protoxyde de chrome en présence de l'acide acétique provenant de l'acétate de protoxyde de chrome employé dans la préparation, la liqueur devient verte; l'acide acétique est réduit et le chrome peroxydé.

Le sulfate de protoxyde de chrome ne décompose pas l'eau à l'ébullition.

La solution aqueuse de sulfate chromeux absorbe avec facilité le bioxyde d'azote en se colorant en brun.

Le sulfate monohydraté est une poudre blanche bien cristallisée qui, chauffée au rouge, laisse un résidu de sesquioxyde de chrome en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Je dois rappeler que le sulfate de protoxyde de chrome se combine facilement avec les sulfates alcalins pour donner des sels doubles. Si le sulfate de protoxyde de chrome n'avait pas encore été obtenu, un sulfate double de protoxyde de chrome et de potasse avait déjà été préparé et analysé par Peligot.

Nous avons préparé et étudié ensuite le carbonate de protoxyde de chrome, le phosphate de protoxyde de chrome et enfin l'oxalate ayant pour formule $C^4Cr^2O^8, H^2O^2$.

Ce dernier composé est une poudre jaune parfaitement cristallisée, dont la couleur se rapproche beaucoup de celle de l'oxalate ferreux. Sa densité est de 2,468. C'est le plus stable des sels de protoxyde de chrome obtenus jusqu'ici. On peut facilement, lorsque la température n'est pas supérieure à 6° ou 8°, laver ce sel en présence de l'air. Lorsqu'il est sec, il se conserve très bien, même dans des vases ouverts abandonnés dans le laboratoire. Il présente donc, sous ce rapport, une grande analogie avec l'oxalate de protoxyde de fer.

Chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, il donne une poudre noire de sulfure de chrome. Dans un courant de chlore sec au rouge sombre, il se transforme en sesquichlorure de chrome. Dans un courant d'oxygène à 440°, il se décompose en laissant cette variété de sesquioxyde de chrome, facilement attaquable par le chlore et l'hydrogène sulfuré, que j'ai étudiée précédemment. Il en est de même si on le chauffe dans un tube fermé. Il existe donc ici une différence notable entre l'oxalate chromeux et l'oxalate ferreux. Ce dernier, en effet, peut, ainsi que le protoxalate d'uranium, fournir par sa calcination un protoxyde pyrophorique. Le même fait ne se présente pas pour l'oxalate de protoxyde de chrome. Cela n'a rien qui doive nous surprendre, puisque l'on sait, d'après M. Debray, qu'un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone agit de façon très différente sur les divers métaux. Dans un semblable milieu, vers 1000°, le fer fournira un protoxyde, le molybdène et le tungstène des bioxydes, et le chrome un sesquioxyde.

En résumé, le chrome fournit de nombreux sels de protoxyde : chlorure, bromure, iodure, sulfate, sulfates doubles, carbonate, phosphate, acétate, oxalate, succinate, etc. Lorsque ces sels sont anhydres, ils sont blancs ; hydratés, ils sont toujours colorés. En général, leurs solutions sont bleues ; elles fournissent une réaction acide, et ont une saveur styptique. Ce sont des réducteurs énergiques. L'ensemble de leurs propriétés les rapproche nettement des sels ferreux, et de la comparaison des chlorures et des oxydes fournis par le chrome et par le fer découle la preuve que ces deux métaux présentent les plus grandes analogies et que, par suite, il convient de placer le chrome à la tête du groupe naturel : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

ACIDE PERCHROMIQUE.

En 1847, Barreswil démontra que, si l'on mélange des solutions étendues d'acide chromique et d'eau oxygénée, on voit apparaître une coloration bleue qui se détruit rapidement au sein du liquide qui l'a produite. L'éther agité avec ce liquide au moment de la réaction prend une teinte bleue. Barreswil ne put obtenir de combinaison définie de ce nouveau composé; mais, d'après le volume d'oxygène dégagé par le liquide bleu, mélangé d'un excès d'eau oxygénée, il fut amené à lui donner la formule Cr^2O^7 et à le considérer comme de l'acide perchromique.

On sait que cette coloration bleue constitue une réaction d'une extrême sensibilité, soit pour reconnaître des traces de chrome à l'état d'acide chromique, soit, comme l'a conseillé Schœnbein, pour déceler une très petite quantité d'eau oxygénée.

J'ai été amené à reprendre l'étude de ce composé et j'ai pu l'isoler, à — 20°, sous forme d'un corps huileux de couleur indigo, facilement décomposable par une faible élévation de température. L'instabilité de cette substance ne permettant pas de la manier avec facilité, j'ai eu recours à sa solution éthérée pour en établir la composition. Après avoir démontré que le volume d'oxygène qu'elle renferme est beaucoup trop grand pour correspondre à la formule Cr^2O^7, j'ai préparé de l'eau oxygénée pure; je l'ai mise à la température de 0° en présence d'une solution aqueuse d'acide chromique pur ; il s'est produit une coloration d'un bleu intense. Il nous a semblé qu'il ne pouvait, dans ce cas, d'après les analyses faites précédemment, que se former deux composés : ou un acide de formule CrO^4 (analogue à l'acide osmique et à l'acide hyperruthénique), ou une combinaison d'un oxyde de chrome riche en oxygène et d'eau oxygénée. Si l'on admet cette dernière hypothèse, les chiffres obtenus à l'analyse concordent avec la formule CrO^3, HO^2.

Les propriétés de ce composé bleu rappellent, en effet, plutôt une combinaison ayant l'instabilité de l'eau oxygénée que celle d'un oxyde acide.

Cette solution éthérée bleue, mise en contact d'acide phosphorique et en général de tous les corps avides d'eau, se décompose avec dégagement d'oxygène. Les acides et les bases la détruisent immédiatement. Le bioxyde de plomb donne naissance, dans la solution éthérée, à un dégagement rapide d'oxygène. Il en est de même du charbon et du bioxyde de manga-

nèse. Le minium et l'oxyde de mercure la décomposent aussi, mais moins rapidement que les corps précédents. Le sodium la détruit aussitôt, avec formation d'un mélange gazeux d'hydrogène et d'oxygène. Cette solution blanchit la peau.

Tous ces caractères semblent donc nous démontrer que cette combinaison bleue soluble dans l'éther, obtenue par l'action de l'acide chromique, n'est pas un acide perchromique, mais renferme encore de l'eau oxygénée.

J'ai pu mettre en évidence, d'ailleurs, la présence de l'hydrogène dans ce composé, en le mettant en contact de l'amalgame de sodium.

J'avais considéré, d'après ces expériences, ce liquide bleu comme un composé d'acide chromique et d'eau oxygénée. M. Berthelot, qui vient de reprendre l'étude détaillée de cette réaction, a trouvé à l'analyse le même volume d'oxygène que celui que nous avons indiqué, mais regarde ce composé comme formé par l'union de l'eau oxygénée avec un acide perchromique non isolé.

CHROMOCYANURE DE POTASSIUM.

A la suite des recherches sur les sels de protoxyde de chrome, nous avons été amené à reprendre l'étude des composés analogues aux ferrocyanures formés par le chrome, le cyanogène et les différents métaux.

Le chromocyanure de potassium, que j'ai préparé par différents procédés, se présente en beaux cristaux maclés, de couleur jaune clair, qui peuvent atteindre parfois plusieurs centimètres de longueur. Il est très soluble dans l'eau; 10^{cc} d'eau à 20° en dissolvent 3^{gr},233. Sa solubilité augmente avec la température. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse. Le chromocyanure de potassium est complètement insoluble dans l'alcool à 94°, dans l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine et la benzine.

Sa densité est de 1,71. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Sa solution saturée, examinée au spectroscope sur une épaisseur de 0^{m},15, présente une absorption totale du violet, une absorption plus faible du bleu et trois bandes bien visibles dans le vert.

Ce sel est anhydre; placé dans le vide sec, il ne change pas d'aspect. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Nous avons pu en conserver plus d'une année dans des vases ouverts, abandonnés dans le laboratoire, sans qu'aucune transformation se soit manifestée.

Sa solution aqueuse a une saveur complètement analogue à celle du ferrocyanure de potassium. Elle présente toujours une faible réaction alcaline,

même lorsqu'elle est récente et préparée avec un sel pur. Portée à l'ébullition, elle prend une légère odeur d'acide cyanhydrique et fournit un faible dépôt de sesquioxyde de chrome.

Le cyanogène, qui dans ce composé fournit si facilement de l'acide cyanhydrique en présence de l'acide sulfurique étendu, n'agit pas sur l'organisme.

Pour étudier cette action physiologique, nous avons choisi du chromocyanure de potassium parfaitement cristallisé, qui a été dissous dans l'eau et précipité ensuite par l'alcool. Le dépôt cristallin recueilli sur un filtre a été lavé avec de l'eau alcoolisée, puis séché sur l'acide sulfurique à la température du laboratoire.

On a injecté à un cobaye adulte, au moyen d'une seringue de Pravaz et par deux piqûres simultanées, l'une au pli de l'aine et l'autre à l'aisselle, $0^{gr},750$ de sel en solution; ce poids représentait environ 1^{gr} de matière par kilogramme d'animal. L'injection a été faite à 2^h30^m; à 4^h, l'urine du cobaye a été recueillie, et elle a fourni tous les caractères du chromocyanure de potassium. Après cette expérience, l'animal se portait très bien et ne présentait aucun trouble.

On voit donc que le chromocyanure passe rapidement dans la circulation, qu'il est en partie éliminé par les urines et qu'il est tout à fait inoffensif.

Ce caractère rapproche donc complètement les chromo et les ferrocyanures. Nous n'avons pas à insister ici sur les détails des analyses de ce composé, qui nous ont présenté certaines difficultés.

ACIDE CHROMIQUE.

L'acide chromique cristallisé que l'on trouve dans le commerce est préparé, le plus souvent, en décomposant le bichromate de potasse par l'acide sulfurique. Le produit que l'on obtient dans ces conditions est loin d'être pur. Il renferme une notable quantité d'acide sulfurique.

On peut purifier cet acide chromique par un procédé rapide, qui nous a permis bien souvent d'obtenir, en quelques instants, une centaine de grammes d'acide chromique à peu près pur.

L'acide chromique est placé dans une capsule de platine et porté lentement à une température voisine de son point de fusion, 170°. Il est facile de le maintenir liquide à cette température; et, en ayant bien soin de ne

pas chauffer davantage, on peut, en versant lentement le tout sur une plaque de porcelaine, séparer l'acide sulfurique qui, étant beaucoup plus liquide, tombe le premier.

Lorsque l'acide chromique est fondu, on peut encore le couler dans des tubes de verre et obtenir ainsi des cylindres allongés. Ces crayons d'acide chromique se présentent sous une forme commode pour les cautérisations; mais l'énergie avec laquelle ils attirent l'humidité ne permet pas de les conserver.

L'acide chromique, ainsi purifié, ne renferme plus qu'une très petite quantité d'acide sulfurique. Il est d'une belle couleur rouge, présente une cassure cristalline, est très hygroscopique et se dissout entièrement dans l'eau. Le dosage du chrome dans ce composé conduit à la formule CrO^3.

Cet acide chromique anhydre nous a permis d'obtenir l'acide chromique monohydraté qui n'avait pas encore été préparé.

L'acide chromique anhydre nous a fourni, en présence de l'acide chlorhydrique gazeux, une réaction assez curieuse. Aussitôt que l'acide chromique à la température ordinaire est en présence du gaz acide chlorhydrique, ce dernier est absorbé et il se produit d'abondantes fumées rouges, se condensant en un liquide bouillant à 108°, qui est l'acide chlorochromique CrO^2Cl ou dichlorhydrine chromique. La réaction se fait à froid. Une légère chaleur en augmente rapidement l'intensité, et des gouttelettes d'oxychlorure ruissellent abondamment sur les parois du tube dans lequel se fait l'expérience.

La quantité d'eau mise en liberté réagit sur une portion de l'acide chlorochromique, et l'on trouve à la fin de l'expérience, à la place de l'acide chromique, une matière d'apparence huileuse, entièrement soluble dans l'eau, qui a déjà été signalé par Dumas dans ses recherches sur l'oxychlorure de chrome et qui n'a pas été analysée.

Les chromates alcalins, les chromates de baryte, de plomb et d'argent, maintenus dans l'acide chlorhydrique gazeux, produisent un dégagement d'acide chlorochromique. Cette réaction est donc générale et permet de caractériser l'acide chromique libre ou combiné.

Enfin, j'ai étudié dans ce Mémoire l'action de l'acide chromique sur quelques corps simples, métaux et métalloïdes.

ÉTUDE DE L'ARICINE.

(En collaboration avec M. E. Landrin.)

L'aricine a été découverte par Pelletier et Coriol, qui l'ont retirée d'écorces portant le nom de *quinquina de Cusco* ou *d'Arica;* ces savants regardèrent cette nouvelle substance comme étant un alcaloïde. L'aricine a été étudiée successivement par Wigers, qui la considéra également comme l'alcaloïde d'un quinquina de Cusco; par Manzini, qui lui donna le nom de *cinchovatine;* par Winckler, qui démontra l'identité de cette base avec l'aricine, et enfin par Hesse. Ce dernier savant nia d'abord l'existence de ce nouvel alcaloïde comme espèce définie, puis il l'admit dans un second Mémoire et étudia quelques-unes de ses propriétés.

Nous avons été assez heureux pour rencontrer une quantité d'écorce à aricine suffisante pour préparer 2^{kg} de cet alcaloïde, considéré jusqu'ici comme fort rare.

Après avoir indiqué un nouveau procédé de préparation de cet alcaloïde, nous avons reconnu, d'après les dosages du carbone et de l'hydrogène, que sa formule correspondait bien à celle qui avait été indiquée par Gerhardt.

L'aricine se présente en beaux cristaux transparents de 5^{mm} à 8^{mm} qui, exposés à la lumière solaire, prennent à la longue une légère teinte jaune. Si la purification de l'alcaloïde n'a pas été faite avec soin, cette coloration peut se produire beaucoup plus rapidement.

L'aricine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à la température ordinaire et surtout dans l'alcool bouillant. A la température de 15°, l'alcool en dissout 10^{gr} par litre et 90^{gr} à l'ébullition. L'éther en dissout 30^{gr} par litre à 15°.

L'aricine fond à la température de 188°-189°; ce point de fusion correspond bien à celui qui a déjà été indiqué pour cet alcaloïde.

Son pouvoir rotatoire en solution alcoolique (alcool à 95°) a été trouvé de $(\alpha)_D = -58°18'$ en tenant compte de la correction de température, et $-58°17'$ sans s'occuper de cette correction.

De plus, nous ferons remarquer que l'on avait regardé jusqu'ici la solution chlorhydrique comme inactive, tandis que nous avons trouvé qu'elle possède un pouvoir rotatoire inverse de celui de l'alcaloïde. Les alcaloïdes n'ont donné jusqu'ici, comme on le sait, que peu d'exemples de cette inversion du pouvoir rotatoire.

En solution alcoolique (alcool à 95°) chlorhydrique, on obtient en effet, comme pouvoir rotatoire,

$$(\alpha)_D = -14^\circ 30'.$$

Le point de fusion et les pouvoirs rotatoires différencient donc nettement cet alcaloïde de la cusconine, qui lui est isomère.

Enfin nous ajouterons qu'il nous a été possible, par un heureux concours de circonstances, d'identifier notre alcaloïde avec celui de Pelletier et Coriol. Il restait en effet, dans la collection de Chimie organique de l'École de Pharmacie de Paris, un flacon d'aricine bien cristallisée, quoiqu'un peu jaunie, dont l'étiquette portait la signature de Pelletier.

Nous avons pu, après une purification de ce curieux échantillon, par l'alcool bouillant, nous assurer que le point de fusion et le pouvoir rotatoire étaient identiques pour les deux composés.

L'alcaloïde que nous avons isolé correspond donc bien à l'aricine de Pelletier et Coriol.

RECHERCHES SUR LA RESPIRATION VÉGÉTALE.

Sur l'absorption d'oxygène et l'émission d'acide carbonique par les plantes maintenues à l'obscurité (en collaboration avec M. P.-P. Dehérain) (*Annales des Sciences naturelles*, t. XIX, 5e série, et *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1112). — **Sur les volumes d'oxygène absorbé et d'acide carbonique émis dans la respiration végétale** (*Annales des Sciences naturelles*, 6e série, t. VII, p. 292, et *Annales agronomiques*, t. V, p. 56).

La première partie de ce travail a été publiée en collaboration avec M. P.-P. Dehérain; elle a pour titre : *Recherches sur l'absorption d'oxygène et l'émission d'acide carbonique par les plantes maintenues dans l'obscurité.* Nous avons étudié, dès le début, l'influence qu'exerce sur la respiration l'espèce à laquelle appartenaient les feuilles mises en expérience, leur état de santé, enfin la température à laquelle elles étaient soumises. Nous avons voulu ensuite, non seulement déterminer le volume d'acide carbonique obtenu, mais aussi chercher le rapport qu'il présente avec l'oxygène absorbé. Enfin, nous avons tenu à comparer cette production d'acide carbonique par les végétaux à celle fournie par les animaux inférieurs d'après les expériences de Regnault et Reiset.

Voici les conclusions de ce travail :

1° Les quantités d'acide carbonique émises par les feuilles dans l'obscurité sont comparables à celles que produisent les animaux inférieurs (Grenouilles, Vers à soie, Hannetons, etc.).

2° Ainsi que l'avait observé M. Garreau, la quantité d'acide carbonique émise par les feuilles augmente avec l'élévation de la température à laquelle elles sont soumises.

3° La quantité d'oxygène absorbé par les feuilles surpasse la quantité d'acide carbonique produite; la différence est surtout sensible aux basses températures, qui paraissent favoriser dans les plantes la formation de produits incomplètement oxydés, tels que les acides végétaux.

4° Les feuilles plongées dans une atmosphère dépouillée d'oxygène continuent d'y émettre de l'acide carbonique pendant plusieurs jours, aux dépens de leurs propres tissus; cette émission paraît ne cesser que lorsque toutes les cellules sont mortes. La résistance à l'asphyxie par absence d'oxygène varie singulièrement d'une espèce à l'autre.

5° Il est probable que la combustion lente qui prend naissance dans les feuilles produit la chaleur nécessaire à la formation des principes immédiats qui s'y élaborent. On remarque, en effet, que l'émission d'acide carbonique est favorisée par la chaleur obscure, qui exerce aussi une influence décisive sur la rapidité de croissance des plantes; tellement que les horticulteurs ont reconnu utile, depuis longtemps, de perdre une partie de la chaleur lumineuse que déverse le soleil, en maintenant les plantes sous des abris vitrés où se concentre au contraire la chaleur obscure.

Dans de nouvelles recherches [*Sur les volumes d'oxygène absorbé et d'acide carbonique émis dans la respiration végétale* (*Annales des Sciences naturelles*, 6e série, t. VII, p. 292, et *Annales agronomiques*, t. V, p. 56)], j'ai étendu cette étude aux pétales de différentes fleurs, à des rameaux feuillus, à des bourgeons, etc. Ce travail comporte plus de cent cinquante expériences, et nous ne pouvons que le résumer rapidement.

Ce que nous avons tenu à mettre en évidence dans ce deuxième Mémoire, c'est que l'émission de l'acide carbonique dans la respiration végétale n'est point directement liée à l'absorption de l'oxygène : en un mot, le rapport de l'acide carbonique émis à celui de l'oxygène absorbé n'est pas absolument constant. Il varie suivant un certain nombre de circonstances; il varie pour les différentes parties d'une même plante, et surtout avec les saisons.

Et, revenant sur cette comparaison de la respiration chez les végétaux et chez les animaux, voici ce que nous disions :

« Il y a donc dans la respiration végétale, comme dans la respiration animale, une variation dans le rapport de l'oxygène consommé et de l'acide carbonique exhalé. Les travaux classiques de W. Edwards ont depuis long-

temps démontré ce fait, déjà signalé par Lavoisier, que le volume d'oxygène absorbé par un animal est en général plus grand que le volume de l'acide carbonique exhalé. En 1821, W. Edwards constata non seulement que la proportion entre l'oxygène qui disparaît et l'acide carbonique produit est très variable, mais que ces variations sont si grandes que, tantôt la différence est nulle, tandis que d'autres fois ce dernier gaz ne représente que les deux tiers du premier. Ce savant physiologiste a démontré combien grande était l'influence de l'espèce et du régime sur ce dégagement et cette absorption de gaz.

» Mais, c'est surtout si nous comparons la respiration végétale à celle des animaux à sang froid que nous rencontrons une coïncidence remarquable. Nous savons qu'une élévation de température active non seulement la production de l'acide carbonique dans les végétaux, mais encore augmente la proportion de l'acide carbonique produit par rapport à l'oxygène pris. Or, M. Milne-Edwards, faisant, dans ses belles leçons sur la Physiologie, l'analyse des travaux de Regnault et Reiset, s'exprime ainsi : « Pour les animaux » à sang froid, l'excitation produite par l'action peu prolongée de la chaleur » paraît augmenter la production relative de l'acide carbonique. Ainsi l'on » voit que dans les expériences de MM. Regnault et Reiset, faites en mars, » quand la température était de 7°, la proportion de l'acide carbonique » exhalé était à celle de l'oxygène consommé par des lézards comme 73 est » à 100; tandis que dans une autre série d'expériences, faites en mai, par » une température de 23°, elle s'est élevée à 75 pour 100. »

» Pour les animaux à sang chaud, le phénomène est inverse. W. Edwards a prouvé que l'action tonique du froid augmente la part affectée à la combustion du carbone dans l'emploi de l'oxygène absorbé; la respiration croît à mesure que la température s'abaisse. Ce phénomène est fatal; pour que la température de l'animal reste constante, la combustion, source de chaleur, doit croître au fur et à mesure que les déperditions de calorique augmentent. Il n'en est plus de même pour les animaux à sang froid; et c'est justement ce qui nous permet la comparaison des deux respirations végétale et animale.

» Ainsi, non seulement les végétaux comme les animaux à sang froid fixent de l'oxygène et émettent de l'acide carbonique, non seulement le dégagement de ce dernier gaz croît dans les deux cas avec la température; mais la similitude est plus profonde encore, car la chaleur agira sur les uns et sur les autres, de façon à faire varier dans le même sens les rapports des gaz absorbés et émis. »

Et plus loin, pour bien démontrer que le dégagement de l'acide carbonique ne semblait pas dépendre de l'absorption immédiate de l'oxygène, nous écrivions ceci :

« La plante, par l'effet de la respiration, absorbe un volume déterminé d'oxygène; si elle émettait un même volume d'acide carbonique et qu'il y eût égalité entre les volumes de gaz absorbé et émis, on pourrait croire qu'on est en présence d'une simple combinaison du carbone de la plante avec l'oxygène de l'air. Mais il n'en est point ainsi. Le rapport des volumes de gaz inspiré et exhalé varie avec l'espèce, avec la température, avec l'état de vigueur de la plante. S'il y a absorption d'un excès d'oxygène, il doit se produire logiquement des phénomènes d'oxydation, une partie de l'hydrogène peut être brûlée et donner de l'eau, des acides végétaux peuvent se former.

» Si, à 30°, nous plaçons 30gr de très jeunes feuilles de marronnier dans l'appareil décrit dans la première partie de ce Mémoire; que nous fassions pendant trois heures circuler un courant d'air ayant passé dans une solution de potasse, nous obtiendrons 0gr,153 d'acide carbonique. Les feuilles se trouvent dans des conditions normales : elles fixent de l'oxygène; en même temps, elles émettent de l'acide carbonique. Sans toucher à notre appareil, nous faisons passer pendant trois heures, sur les mêmes feuilles et à la même température, un courant d'azote pur; nous supprimons l'action oxydante : si les deux phénomènes étaient intimement liés, nous ne devrions plus trouver que de très petites quantités d'acide carbonique provenant des méats intercellulaires. Dans cette seconde partie de l'expérience, nos tubes à potasse ont augmenté de 0gr,066. Le dégagement a diminué, mais il se produit encore de notables proportions d'acide carbonique.

» Et l'on ne peut pas dire que la fermentation alcoolique intracellulaire se produit, car le phénomène est tout à fait différent. Si on laisse, en effet, le courant d'azote continuer, on recueillera des quantités d'acide carbonique de plus en plus faibles; on arrivera ainsi jusqu'au minimum, puis la production d'alcool accompagnée du dégagement d'acide carbonique commencera alors et ira toujours en croissant jusqu'à l'épuisement complet de la plante, jusqu'à la mort.

» Lorsque l'on vient à supprimer tout à coup l'oxygène qui entoure un végétal, le dégagement de l'acide carbonique ne diminue que lentement, au fur et à mesure que les réactions qui lui donnent naissance décroissent en vertu des conditions anomales dans lesquelles il se trouve placé.

» Faisons pénétrer un rameau de marronnier à fleurs rouges, muni de ses bourgeons, dans le même appareil, à la température de 34°. Pendant deux heures, on laisse passer un courant d'air; nous recueillons 0^{gr},118 de gaz carbonique; nous remplaçons l'air par un courant continu d'azote et nous obtenons 0^{gr},114 : c'est à peine si le dégagement a diminué. Cela se comprend. L'expérience a été faite le 4 mai, à ce moment, comme nous l'avons dit plus haut, où il y a recrudescence de l'énergie vitale; la respiration est notablement exaltée, la transformation des matériaux de réserve se fait, les réactions continuent, bien que s'affaiblissant un peu, après le départ de l'oxygène.

» Et ces réactions, source de l'acide carbonique, vont en diminuant de plus en plus dans l'obscurité, même en présence de l'oxygène. C'est ainsi que, si nous ramenons, pendant deux heures, le courant d'air, nous n'obtenons plus que 0^{gr},109.

» Ce dernier fait est général. Nous avons placé des feuilles de *Ficus elastica* dans notre appareil, et nous avons remarqué que, dans un courant d'air, la température restant constante, le dégagement d'acide carbonique allait toujours en diminuant. M. Borodin a démontré qu'il suffisait alors d'une insolation en présence de l'acide carbonique pour rendre au végétal son activité première pour une température donnée. On voit donc bien que, lorsque les matériaux fabriqués par les cellules sous l'influence de la lumière solaire viennent à diminuer, le dégagement d'acide carbonique diminue aussi. Ce dégagement est donc le résultat des réactions qui se passent dans l'intérieur du végétal, et non point d'une transformation immédiate de l'oxygène absorbé en acide carbonique. »

TITRES ET FONCTIONS.

1872-1873. Élève au Laboratoire de M. Fremy, au Muséum d'Histoire naturelle.

1873-1879. Attaché au Laboratoire de MM. Decaisne et Dehérain, au Muséum d'Histoire naturelle.

1879-1880. Répétiteur de Physique à l'Institut agronomique.

1879-1883. Maître de Conférences et chef des travaux pratiques de Chimie à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1883. Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1887. Professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1887. Lauréat de l'Institut : prix La Caze, Chimie minérale.

1888. Membre de l'Académie de Médecine (Section de Pharmacie).

1888. Présenté en seconde ligne par la Section de Chimie de l'Académie des Sciences.

1889. Présenté en première ligne (*ex æquo* avec M. Armand Gautier) par la Section de Chimie de l'Académie des Sciences.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES MÉMOIRES

PUBLIÉS PAR M. H. MOISSAN.

1874.

Sur l'absorption d'oxygène et l'émission d'acide carbonique par les plantes maintenues à l'obscurité (en collaboration avec M. P.-P. Dehérain). (*Annales des Sciences naturelles*, 5e série, t. XIX, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 1112.)

1877.

Étude sur les oxydes de fer. Mémoire présenté à l'Académie des Sciences. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1296.)

1878.

Sur deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 600.)

1879.

Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 180.)

Sur les volumes d'oxygène absorbé et d'acide carbonique émis dans la respiration végétale. (*Annales des Sciences naturelles*, 6e série, t. VII, p. 292, et *Annales agronomiques*, t. V, p. 56.)

Sur le fer réduit par l'hydrogène. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 176.)

Emploi industriel des écumes de défécation et de carbonatation des sucreries. (*Société d'encouragement pour l'Industrie nationale*, séance du 25 juillet.)

1880.

Sur les sulfures et les séléniures de chrome. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 817.)

Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1357.)

Sur la préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique (en collaboration avec M. Étard). (*Bulletin de la Société chimique de Paris.*)

Nouvelles propriétés du sesquioxyde de chrome. (*Bulletin de la Société chimique de Paris.*)

Sur les oxydes métalliques de la famille du fer. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 199.)

1881.

Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 792.)

Sur le protobromure et le protoiodure de chrome et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 1051.)

Sur le chromocyanure de potassium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 1079.)

1882.

Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXV, p. 401.)

1883.

Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVII, p. 96.)

1884.

Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1581.)

Sur un nouveau corps gazeux, le trifluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 655.)

Sur le trifluorure d'arsenic. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 874.)

Action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 970.)

1885.

Sur le chromocyanure de potassium et sur l'acide chromocyanhydrique. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IV, p. 136.)

Nouvelles préparations du trifluorure de phosphore et analyse de ce gaz. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 272.)

Sur le produit d'addition $PhFl^3Br^2$ obtenu par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 1348.)

Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. V, p. 568.)

Sur la préparation, les propriétés et l'analyse du trifluorure de phosphore. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 433.)

Action du chlore, du brome et de l'iode sur le trifluorure de phosphore. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VI, p. 468.)

Sur la préparation et les propriétés physiques du pentafluorure de phosphore. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1490.)

1886.

Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 763.)

Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1245.)

Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre. Isolement du fluor. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CII, p. 1543.)

Sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 202.)

Nouvelles expériences sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CIII, p. 256.)

Sur quelques nouvelles propriétés et sur l'analyse du gaz pentafluorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CIII, p. 1257.)

1887.

Recherches sur l'isolement du fluor. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XII, p. 472.)

1888.

Préparation et propriétés d'un bifluorhydrate et d'un trifluorhydrate de fluorure de potassium. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CVI, p. 547.)

Sur un nouveau corps gazeux, le fluorure d'éthyle. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CVII, p. 260.)

Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du fluorure d'éthyle. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CVII, p. 992.)

Préparation et propriétés du fluorure de méthyle et du fluorure d'isobutyle (en collaboration avec M. Meslans). (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* . CVII, p. 1155.)

1889.

Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène (en collaboration avec M. Berthelot). (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CIX, p. 209, et *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 647.)

Action du chlore sur le fluorure de mercure. (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* 5e série, t. XX, p. 433.)

Préparation et propriétés du bifluorure de platine anhydre. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CIX, p. 807.)

Nouvelles recherches sur la préparation et sur la densité du fluor. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CIX, p. 861.)

Sur la couleur et sur le spectre du fluor. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CIX, p. 937.)

1890.

Recherches sur les propriétés et la préparation du fluorure d'éthyle. (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XIX, p. 266.)

Recherches sur le fluorure d'arsenic. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 280.)

Nouvelle préparation du trifluorure de phosphore. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 296.)

Action du fluor sur les différentes variétés de carbone. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 276.)

Recherches sur la préparation et sur les propriétés de l'aricine (en collaboration avec M. Landrin). (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 469.)

Recherches sur les propriétés anesthésiques des fluorures d'éthyle et de méthyle. (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, 3e série, t. XXIII, p. 296.)

Sur la préparation et les propriétés du tétrafluorure de carbone. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 951.)

Nouvelle préparation de l'oxyfluorure de phosphore. (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IV, p. 260.

Recherches sur l'équivalent du fluor. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXI, p. 570, et *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. V, p. 152.)

Étude de la fluorine de Quincié (en collaboration avec M. Henri Becquerel). (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXI, p. 669.)

1891.

Préparation des fluorures de calcium et de baryum cristallisés. (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. V, p. 152.)

Sur quelques propriétés nouvelles et sur la préparation du fluorure d'argent. (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. V, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. XXIII, p. 329.)

Combinaison du pentafluorure de phosphore et du fluorure de platine. (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. V.)

Action de l'acide fluorhydrique gazeux sur l'acide phosphorique anhydre. (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. V.)

Propriétés et préparation des fluorures de platine. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIII.)

Détermination des constantes physiques du fluor. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIII.)

Nouvelles recherches sur le fluor. (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIII.)

Action du fluor sur le trifluorure de phosphore. (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. V.)

Sur la place du fluor dans la classification des corps simples. (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. V, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*.)

Préparation et propriétés du triiodure de bore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, p. 717.)

AUTRES PUBLICATIONS.

Série du cyanogène. Thèse présentée au concours d'agrégation de l'École de Pharmacie de Paris. 1 volume de 323 pages, chez Georges Steinheil.

Le chrome et ses composés. 1 volume de 187 pages, chez Mme Vve Dunod. *Encyclopédie chimique* de M. Fremy.

Les fluorures de phosphore. Conférence faite à la Société chimique. Masson; 1886.

Le manganèse et ses composés. 1 volume de 234 pages, chez Mme Vve Dunod. *Encyclopédie chimique* de M. Fremy.

Le fluor. Conférence faite à la Société chimique.

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

CHIMIE ORGANIQUE.

DIVERS.

17190 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.